

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungs- bädern in der Metall verarbeitenden Industrie

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte
Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doktor rerum naturalium

Dr. rer.nat.

vorgelegt von

Dipl.–Chem. Andrea Steiner-Ander

geboren am 21. September 1966 in Leonberg

eingereicht am 11. Januar 2001

Gutacher: Prof. Dr. Günter Marx
Prof. Dr.-Ing. D. Hönicke
Dr. Helmut Schmidt

Tag der Verteidigung: 02. April 2001

Für Hansjörg und Tobias

In memoriam an meine Oma

Elisabeth Winkler

geboren in Chemnitz

Bibliographische Beschreibung und Referat

Steiner-Ander, Andrea

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern in der Metall verarbeitenden Industrie

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2001 (in deutscher Sprache)

136 Seiten, 14 Tabellen, 74 Abbildungen, 113 Literaturzitate

In dieser Arbeit wird ein industriell genutzter Metallreiniger auf Basis nichtionischer Tenside untersucht. Dabei werden ausschließlich Messmethoden verwendet, die sich auch für eine industrielle Fertigung eignen.

Zu Anfang enthält die Arbeit kurze Abrisse zum gegenwärtigen Kenntnisstand bezüglich der Inhaltstoffe industriell genutzten Reiniger, der Analytik von Tensiden in Reinigern und der Adsorption der Tenside auf Feststoffoberflächen. Im Mittelpunkt der Arbeit steht neben der Charakterisierung und Analyse des Reinigers die quantitative Bestimmung der im Reiniger enthaltenen Tenside in industriellen Reinigungsbädern. Mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie mit einem Verdampfungs - Lichtstredetektor wird die quantitative Verteilung der Tenside in Reinigungsbädern unter verschiedenen der industriellen Fertigung entsprechenden Bedingungen untersucht. Die Adsorption der im Reiniger enthaltenen Tenside auf der Metalloberfläche unter Fertigungsbedingungen wird mit Fluoreszenzspektroskopie und IR-Spektroskopie quantitativ bestimmt. Im letzten Kapitel wird auf die Umsetzung der gefundenen Ergebnisse in die industrielle Praxis eingegangen.

Schlagwörter

Nichtionische Tenside, kritische Micellbildungskonzentration, W/Ö - Emulsion, Ö/W - Emulsion, Hochleistungsflüssigkeitschromatografie, Verdampfungs - Lichtstredetektor, Gaschromatografie, Adsorption, Randwinkelmessungen, Fluoreszenzspektroskopie, Tracer, IR - Spektroskopie, Prozesskontrolle, Metall, Reinigung, Ultraschall, Badführung.

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	7
2	KENNTNISSTAND	10
2.1	INHALTSSTOFFE WÄSSRIGER REINIGER ZUR REINIGUNG VON METALLOBERFLÄCHEN ..	10
2.1.1	EINGESETZTE TENSIDSYSTEME IN METALLREINIGERN	11
2.1.2	EINGESETZTE BUILDERSYSTEME IN METALLREINIGERN	17
2.2	MECHANISMUS DER ABREINIGUNG VON VERUNREINIGUNGEN MIT WÄSSRIGEN TENSIDSYSTEMEN	21
2.3	ANALYTIK DER TENSIDE IN METALLREINIGERN	24
2.4	ADSORPTION VON TENSIDEN AUF FESTSTOFFOBERFLÄCHEN	27
2.5	ZUSAMMENFASSUNG DES KENNTNISSTANDES	34
3	AUFGABENSTELLUNG	36
3.1	ERSTELLUNG EINES MODELLSYSTEMS	36
3.2	AUFTEILUNG DES GESAMTMODELLS IN TEILSYSTEME	37
4	GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN MESSMETHODEN UND GERÄTE	39
4.1	OBERFLÄCHENSpannungsmessungen	39
4.1.1	Messung der Oberflächenspannung mit der Ringmethode	41
4.2	Randwinkelmessungen	42
4.2.1	Messung des Randwinkels an Metalloberflächen	44
4.3	Erstellung von Phasendiagrammen	45
4.4	Chromatografische Messmethoden	46
4.4.1	Grundlagen der Chromatografie	46
4.4.2	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC)	47
4.4.3	Gaschromatografie	52
4.5	Spektroskopische Messmethoden	54
4.5.1	Infrarotspektroskopische Messungen	54

4.5.2	FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN	58
4.6	AZEOTROPE DESTILLATION	63
5	UNTERSUCHUNGEN AM TEILSYSTEM WASSER - REINIGER - ÖL	64
5.1	ANALYSE UND CHARAKTERISIERUNG DES AUSGEWÄHLTEN REINIGERS	64
5.1.1	BESTIMMUNG DER KRITISCHEN MICELLBILDUNGSKONZENTRATION.....	64
5.1.2	BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES	67
5.1.3	CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE UND CHARAKTERISIERUNG DES REINIGERS	68
5.1.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	78
5.2	PHASENDIAGRAMME DES TEILSYSTEMS WASSER - REINIGER - ÖL	79
5.2.1	VERÄNDERUNG DES PHASENDIAGRAMMS DES SYSTEMS DURCH TEMPERATUR....	79
5.2.2	VERÄNDERUNG DES PHASENDIAGRAMMS DES SYSTEMS DURCH ULTRASCHALL ..	82
5.2.3	VERÄNDERUNG DES PHASENDIAGRAMMS DES SYSTEMS DURCH TEMPERATUR UND ULTRASCHALL.....	84
5.2.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	85
5.3	VERÄNDERUNG DER IM REINIGER ENTHALTENEN TENSIDKONZENTRATION IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ÖLKONZENTRATION.....	87
5.3.1	ABNAHME DER TENSIDKONZENTRATION IM REINIGUNGSBAD DURCH TEMPERATURVERÄNDERUNG	87
5.3.2	ABNAHME DER TENSIDKONZENTRATION IM REINIGUNGSBAD IN ABHÄNGIGKEIT VOM ULTRASCHALL.....	97
5.3.3	ABNAHME DER TENSIDKONZENTRATION IM REINIGUNGSBAD DURCH ULTRASCHALL UND GLEICHZEITIGE TEMPERATURÄNDERUNG	101
5.3.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	102
6	UNTERSUCHUNGEN AM TEILSYSTEM WASSER - REINIGER - METALLOBERFLÄCHE	104
6.1	BENETZUNGSVERHALTEN DES SYSTEMS WASSER - REINIGER - METALLOBERFLÄCHE.....	104
6.2	VERÄNDERUNG DER TENSIDKONZENTRATION IM REINIGUNGSBAD DURCH ADSORPTION AUF DER METALLOBERFLÄCHE.....	105

6.3	UNTERSUCHUNGEN DER METALLOBERFLÄCHE NACH DEM "BESCHICHTEN" MIT WÄSSRIGEN METALLREINIGERN	106
6.3.1	DIREKTE OBERFLÄCHENMESSUNGEN	107
6.3.2	INDIREKTE MESSUNGEN DER METALLOBERFLÄCHE	107
6.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	112
7	UNTERSUCHUNGEN DES GESAMTSYSTEMS	113
8	UMSETZUNG IN DIE INDUSTRIELLE PRAXIS.....	116
8.1	Bedeutung der kritischen Micellkonzentration für die industrielle Praxis	116
8.2	ANALYSEMETHODEN ZUR INDUSTRIELLEN PROZESSKONTROLLE	117
8.2.1	HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE	117
8.2.2	FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE	119
8.3	OPTIMIERUNG DER BADFÜHRUNG.....	119
9	ZUSAMMENFASSUNG.....	123
10	ANHANG.....	127
11	LITERATUR	128

1 Einleitung und Problemstellung

In der industriellen Metallverarbeitung stellt die Abreinigung ölhaltiger Prozesshilfsmittel von bearbeiteten Metalloberflächen einen sehr wichtigen Prozess-Schritt im Verfahrensablauf dar, da die Qualität der gereinigten Oberfläche ausschlaggebend für anschließende Oberflächenveredelungsverfahren wie Lackieren oder Nitrieren ist [1],[2]. Die Reinigung der Metalloberflächen ist in der Vergangenheit ein relativ einfacher und unkritischer Verfahrensschritt gewesen, da die Prozesshilfsmittel mit halogenierten Kohlenwasserstoffen entfernt worden sind.

Im sogenannten Dampfentfettungsverfahren werden die zu reinigenden Teile zunächst in die kalten halogenierten Kohlenwasserstoffe getaucht und mit Ultraschall behandelt. Anschließend werden die Teile dem gesättigten halogenierten Kohlenwasserstoff - Dampf ausgesetzt. Dieser kondensiert an der Metalloberfläche und mischt sich mit den ölhaltigen, hydrophoben Verunreinigungen. Durch Abtropfen der Mischung von der Oberfläche wird diese gereinigt. Mit diesem Verfahren wurden in der Regel zufriedenstellende bis gute Ergebnisse erzielt [3],[4].

Die hohe Toxizität [5] und Flüchtigkeit der halogenierten Kohlenwasserstoffe sowie ihr nachgewiesener Beitrag zum Abbau des stratosphärischen Ozons [6] haben den Gesetzgeber veranlasst, die Verwendung dieser Substanzen stark zu reglementieren. Die Neufassung der 2. Bundes - Immissionsschutz - Verordnung 1986 schreibt eine Kontrolle und Aufzeichnung der zugeführten, wiederaufbereiteten und entsorgten Mengen der halogenierten Kohlenwasserstoffe sowie die zulässigen Verdunstungsverluste während des Reinigungsprozesses vor. Dies hat zur Folge, dass die Reinigung von Metallteilen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen nur noch in sogenannten geschlossenen Reinigungsanlagen durchgeführt werden darf [7].

Der Umbau der bis dahin genutzten Anlagen entsprechend der Neufassung der Verordnung wäre mit einem erheblichen finanziellen und apparativen Aufwand verbunden gewesen. Zudem werden beim Reinigen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen Späne und anorganische Verunreinigungen relativ schlecht entfernt. Aus diesen Gründen haben sich viele Unternehmen dazu entschieden, die Reinigung auf die ökologisch und

1 Einleitung und Problemstellung

toxikologisch unbedenklichere wässrige Basis umzustellen. Dabei muss aber bedacht werden, dass bei dieser Umstellung nicht nur Anlagen technische Aspekte zu berücksichtigen sind. Der Reinigung mit wässrigen Systemen liegt ein anderer Chemismus des Reinigungsprozesses zugrunde. Halogenierte Kohlenwasserstoffe und organische, ölhaltige Verunreinigungen mischen sich miteinander. Nach der Dampffentfettung bleiben auf der Oberfläche Monoschichten der hydrophoben Mischung zurück, die einen guten Korrosionsschutz bieten, gleichzeitig aber die nachfolgende Behandlung der Oberflächen nicht beeinträchtigen [8].

In reinem Wasser dagegen lösen sich die ölhaltigen Verunreinigungen nicht. Es bildet sich eine wässrige polare und eine organisch unpolare Phasengrenze aus. Versetzt man das System mit Tensid, so reichert sich dieses auf Grund seiner Amphiphilie an der Phasengrenze an und bildet ab einer bestimmten Konzentration Micellen aus. Dabei wird die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt. Durch dieses Assoziationsverhalten sind Tenside in der Lage, unpolare Stoffe zu solubilisieren und Emulsionen zu stabilisieren. Dabei hat jedes Tensid seine eigene kritische Micellbildungskonzentration. Fügt man zu einem Tensid weitere Tenside oder andere wasserlösliche Stoffe wie zum Beispiel Salze hinzu, so verändert sich die kritische Micellbildungskonzentration. Zur Solubilisierung und Emulgierung unpolarer Stoffe in wässrigen Medien ist das Erreichen bzw. das Überschreiten der kritischen Micellkonzentration eine notwendige Bedingung [9]. Die Komponenten des ternären Systems Wasser-Tensid-Öl (Kohlenwasserstoff) bilden in Abhängigkeit ihrer prozentualen Zusammensetzung unterschiedliche Phasen aus. Dabei kann der Tensidgehalt in den einzelnen Phasen sehr unterschiedlich sein. Die Phasenausbildung und -zusammensetzung des Systems sind in der Regel von der Energie abhängig, die ihm zugeführt wird. Das System verändert sich sowohl bei Erwärmung als auch durch Zuführung mechanischer Energie wie zum Beispiel Ultraschall.

Damit ist das System Wasser - Tensid - Öl im Vergleich zum System halogenierte Kohlenwasserstoffe - Öl ein sehr komplexes Mehrkomponentensystem.

Als grenzflächenaktive Substanzen lagern sich Tenside nicht nur an der Grenzfläche zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten ein, sondern auch an der Grenzfläche Flüssigkeit - Feststoff bzw. Gas - Feststoff. Da Tenside amphiphil sind, ziehen sie als Film auf einer hydrophoben Feststoffoberfläche auf und können hygroskopisch

1 Einleitung und Problemstellung

wirken. Dies kann bei Metalloberflächen zu unerwünschter Korrosion führen. Deshalb enthalten Metallreiniger neben den Tensiden auch Korrosionsschutzkomponenten wie zum Beispiel Salze von Fettsäuren, die durch Ausbildung eines hydrophoben Films die Oberfläche gegen Korrosion schützen sollen.

Die aufgezeigte Komplexität des Systems führt bei der oben beschriebenen industriellen Anwendung immer wieder zu Problemen beim Reinigen mit wässrigen Systemen. Beispielsweise bilden sich auf der Oberfläche Flecken, oder die Bauteile sind miteinander verklebt. Analysen dieser Flecken zeigen, dass die Korrosionsschutzkomponenten keinen idealen Film über die gesamte Metalloberfläche ziehen, sondern sich beispielsweise auf einer begrenzten Fläche konzentrieren.

Ein weiteres Problem ist die Bestimmung der Reinigerkonzentration. Nach dem heutigen Stand wird die Konzentration des eingesetzten Reinigers durch Säure - Base Titration oder Leitfähigkeitsmessungen beschrieben. Diese Messmethoden bestimmen aber nicht die Konzentration der die Oberflächenspannung herabsetzenden Tenside, sondern andere Inhaltsstoffe des Reinigers, die den pH - Wert beeinflussen oder leitfähig sind. Wird das Reinigerkonzentrat mit Wasser verdünnt, so ändern sich pH-Wert bzw. die Leitfähigkeit proportional. Die Korrelation dieser gemessenen Größen zur Tensidkonzentration kann für Verdünnungen des Reinigers im Wasser also für binäre Wasser - Reiniger - Systeme hergestellt werden. Beim ternären System Wasser - Reiniger - Öl (Verunreinigungen) erhält man oft nur grobe, ungenaue Aussagen, da durch die Verunreinigungen Stoffe mit eingeschleppt werden, welche die Leitfähigkeit bzw. den pH-Wert beeinflussen. Dadurch stehen die Konzentrationsangaben nicht mehr mit der Tensidkonzentration in Korrelation zueinander [10].

Insgesamt sind die Vorgänge, die sich im System Wasser - Reiniger - Öl - Metalloberfläche abspielen, auch auf dem Hintergrund der technischen Nutzung noch nicht erklärbar.

Zur Klärung grundlegender Sachverhalte zwischen den Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten und deren Konzentration befasst sich diese Arbeit mit der Charakterisierung und Analyse des Systems Wasser - Reiniger - Öl - Metalloberfläche. Alle Arbeiten werden vor dem Hintergrund einer späteren Anwendung zur industriellen Prozesskontrolle durchgeführt.

2 Kenntnisstand

2.1 Inhaltsstoffe wässriger Reiniger zur Reinigung von Metalloberflächen

Bedingt durch verschiedene Bearbeitungsschritte werden metallische Bauteile verunreinigt. Diese sind von ihrer chemischen Zusammensetzung und Konsistenz sehr unterschiedlich und lassen sich in die folgenden drei Gruppen einteilen und zusammenfassen:

Gruppe 1 Organische Beläge:

Sie entstehen durch Kühlschmierstoffe und sogenannte temporäre Korrosionsschutzmittel (Dewatering - Fluids). Hauptsächlich sind sie aus linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt. Daneben enthalten Kühlschmierstoffe in kleineren Mengen Fettsäureester und organische Phosphor- und Schwefelverbindungen zur Verbesserung der Schmiereigenschaften sowie Antioxidantien und Biozide, um eine längere Kreislaufrführung der Kühlschmierstoffe zu gewährleisten.

Gruppe 2 Anorganische Beläge:

Unter anorganischen Belägen werden Salze zusammengefasst, die sich durch Bearbeitungsschritte auf der Metalloberfläche abscheiden. Dies sind im wesentlichen Phosphate, Chloride und Acetate.

Gruppe 3 Feststoffpartikel:

Sie entstehen zum einen durch die spanabhebende Bearbeitung, also aus Metallstaub und -spänen, die bei der Bearbeitung des metallischen Werkstoffs abgetragen werden. Zum anderen können Feststoffpartikel auch durch die Bearbeitungsmedien auf die Metalloberfläche gelangen. Beispielsweise Siliciumcarbid als Bestandteil von Läpp-Pasten.

Die in der Industrie eingesetzten Metallreiniger müssen mehrere Funktionen erfüllen. Die oben genannten Verunreinigungen müssen von der Metalloberfläche beseitigt und in der Waschflotte gehalten werden, um ein erneutes Aufziehen der Verunreinigungen auf der Metalloberfläche zu vermeiden. Gleichzeitig müssen die Metallreiniger Korrosion inhibierend auf der Metalloberfläche wirken.

2 Kenntnisstand

Tenside, die in Metallreinigerformulierungen enthalten sind, dürfen nur ein geringes Schaumvermögen zeigen, um ein Übersäumen in den Reinigungsanlagen zu verhindern. Idealerweise sollten sie gleichzeitig in der Lage sein, nach kurzer Ruhezeit zu demulgieren, damit sich organische Verunreinigungen von der wässrigen Phase separieren und anschließend abgetrennt werden können, um somit eine Standzeitverlängerung des Reinigungsmediums und eine Kosten günstigere Entsorgung des entstehenden Abwassers zu gewährleisten. Zudem müssen die Tenside unempfindlich gegenüber Elektrolyten sein, d.h. die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Micellen und den abgereinigten Ionen sollten so gering wie möglich sein. Ein weiterer wichtiger Aspekt für die industrielle Nutzung ist die physiologischen Unbedenklichkeit der Reiniger zum Schutz der Arbeitnehmer.

Um die oben erläuterten Anforderungen zu erfüllen, werden Metallreiniger aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzt. Im nächsten Kapitel soll nun auf die verschiedenen Komponenten eines Metallreinigers eingegangen werden.

2.1.1 Eingesetzte Tensidsysteme in Metallreinigern

Substanzen, die die Grenzflächenspannung herabsetzen nennt man nach einem Vorschlag von E. Götze Tenside [11].

Tensidmoleküle bestehen aus einem hydrophilen Teil und einem hydrophoben Teil. Der molekulare Aufbau eines Tensides soll am Beispiel von Natriumdodecylsulfat aufgezeigt werden. Abbildung 1 zeigt das Molekül:

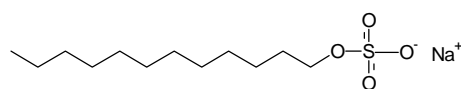


Abb. 1: Natriumdodecylsulfat als Beispiel für den molekularen Aufbau eines Tensides

Die Kohlenwasserstoffkette entspricht dem hydrophoben Molekülteil, die Sulfatgruppe dem hydrophilen Molekülteil. Auf Grund der Sulfatgruppe gehört Natriumdodecylsulfat zur Klasse der ionischen Tenside. Auf die Klassifizierung der Tenside nach ihrem hydrophilen Molekülteil und deren Eigenschaften in Bezug auf Metallreinigerfor-

2 Kenntnisstand

mulierungen wird anschließend näher eingegangen. Der Vollständigkeit wegen soll hier auch erwähnt werden, dass der hydrophobe Molekülteil neben Kohlenwasserstoffketten auch aus perfluorierten Kohlenwasserstoffketten oder Siliconketten bestehen kann [12].

Bedingt durch ihre amphiphile Struktur sind Tenside gegenüber Wasser, unpolaren Lösemitteln oder Feststoffen grenzflächenaktiv, d.h. sie reichern sich an den jeweiligen Grenzflächen an. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Tenside ist die Ausbildung höherer Molekülaggregate, der Micellen. Die Konzentration, bei der die Tenside schlagartig zu Micellen aggregieren, nennt man kritische Micellbildungskonzentration ($\text{cmc} = \text{critical micelle concentration}$). Sie ist abhängig vom jeweiligen Tensidsystem [6].

Abbildung 2a und 2b zeigen die Anordnung der Tenside im Wasser vor dem Erreichen der kritischen Micellkonzentration. Durch die starken Wechselwirkungen der hydrophilen Gruppen mit dem Wasser kann der hydrophobe Rest der Moleküle in Lösung gehalten werden. Die Moleküle sind zunächst monodispers in Wasser gelöst und reichern sich an der Grenzfläche an, bis diese komplett belegt ist. Damit ist die energetisch ungünstige Kontaktzone zwischen hydrophobem Molekülteil und Wasser so gering wie möglich.

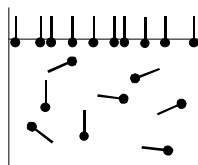


Abb. 2a: Wässrige Tensidlösung mit Tensidkonzentration kleiner cmc Oberfläche noch nicht vollständig belegt

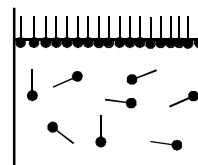


Abb 2b: Wässrige Tensidlösung mit Tensidkonzentration kleiner cmc Oberfläche vollständig belegt

Ist die dichteste Packung im Adsorptionsfilm erreicht, setzt bei einer weiteren Erhöhung der Volumenkonzentration die Micellbildung ein (Abbildung 3). Diese sind in polaren Medien so aufgebaut, dass die hydrophilen Gruppen die Micelloberfläche bilden und die hydrophoben Gruppen den Innenraum der Micelle vollständig ausfüllen. Mit dem hydrophoben Rest im Micellinneren bildet sich sozusagen ein "gegen Wasser geschütztes Öltröpfchen" in wässriger Lösung [9],[13]. Bei unpolaren Lösemitteln ist

der Aufbau der Micellen genau umgekehrt. Deshalb werden sie inverse Micellen genannt [9].

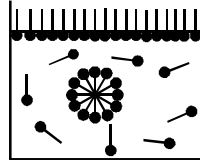


Abb. 3: Wässrige Tensidlösung mit Tensidkonzentration größer cmc
Aggregation der Tenside zur Micelle

Die Ausbildung von Micellen ist die notwendige Voraussetzung für die Solubilisierung von Öl in Wasser [12],[13].

Misst man die Oberflächenspannung σ als Funktion der Tensidkonzentration c , verhält sie sich wie in Abbildung 4 dargestellt. Der Verlauf der Oberflächenspannung kann entsprechend den zuvor beschriebenen Molekulanordnungen in Tensidlösungen zugeordnet werden. Sobald keine Tenside in die Grenzschicht mehr eingebaut werden können, verliert die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme ihre Gültigkeit. Die Oberflächenspannung sinkt exponentiell ab, bis Micellen ausgebildet werden. Nach der Micellbildung bleibt die Oberflächenspannung konstant.

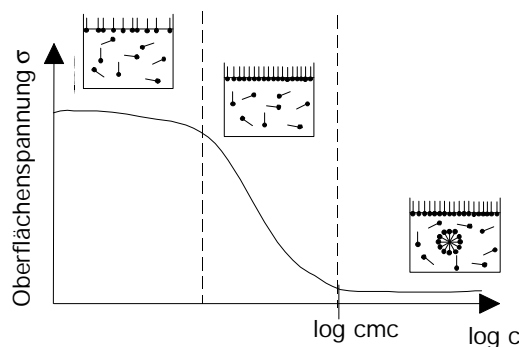


Abb.4: Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration

Auch die Veränderung der Benetzbarkeit eines Feststoffes durch Wasser wird durch Tenside verursacht. Darauf soll in Kapitel 4 näher eingegangen werden.

Tenside haben unterschiedliche Eigenschaften, die hauptsächlich durch ihren hydrophilen Molekülteil bestimmt werden. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Tensidklassen unterschieden nach ihrem hydrophilen Molekülteil. Ihre damit verbundenen Eigenschaften sind in Vor- bzw. Nachteile für Metallreiniger gegliedert.

1. Zwitterionische Tenside: Kation bzw. Anion sind durch eine kovalente Bindung in einem Molekül miteinander verbunden. Nach außen sind sie elektrisch ungeladen.	
Beispiel: Sulfobetaine [14]:	
$R_2-NH^+-(CH_2)_n-SO_3^-$; $R_2 = C_1-C_{18}$; $n = 1-3$	
Vorteile: <ul style="list-style-type: none"> • Wenig hautreizend • Gute Netzmittel 	Nachteile: <ul style="list-style-type: none"> • Gutes Schaumvermögen • Gute Emulgierfähigkeit
2. Ionische Tenside: Die hydrophile Gruppe des Tensides dissoziiert in Wasser und anderen polaraprotischen Lösungsmitteln. Je nach Ladung der polaren Kopfgruppe unterscheidet man anionische und kationische Tenside.	
Beispiele für anionische Tenside: <ul style="list-style-type: none"> • Alkalisalze der Fettsäuren (Seifen) • Alkylsulfate • Alkylphosphate • Alkylethersulfate 	
$CH_3-(CH_2)_n COO^- Me^+$ ($n = 6-20$) $CH_3-(CH_2)_n O-SO_3^- Me^+$ ($n = 6-20$) $CH_3-(CH_2)_n O-PO_3^{2-} Me^{2+}$ ($n = 6-20$) $CH_3-(CH_2)_n O-(CH_2-CH_2-O)_m SO_3^- Me^+$ ($n = 6-20, m = 3-20$)	
Vorteile: Alkylphosphate: Korrosionsinhibitorische Wirkung Alkylsulfonate: gute Wasserlöslichkeit	Nachteile: Gute Emulgierfähigkeit Hohes Schaumvermögen Hohe Elektrolytempfindlichkeit Seifen: Ausbildung schwerlöslicher Ca - Salze.
Beispiel für kationische Tenside <ul style="list-style-type: none"> • Quarternäre Ammoniumsalze 	
$R_4-N^+ X^-$ $R = \text{Alkyl, Aryl}$	
Vorteile: hydrophobierend, antistatisch, bakterizid.	Nachteile: sehr gutes Schaumvermögen hohe Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten gute Emulgatoren
3. Nichtionische Tenside: Sie besitzen hydrophile Gruppen, die in Wasser nicht dissoziieren können. Die Wasserlöslichkeit wird bedingt durch die Polarität der kovalent gebundenen Sauerstoffatome.	
Beispiele: <ul style="list-style-type: none"> • Alkyloxethylate Alkyl = Alkohol, Amin, Fettsäuren	
<ul style="list-style-type: none"> • $CH_3-(CH_2)_n O-(CH_2-CH_2-O)_m H$ • $CH_3-(CH_2)_n CO-O-(CH_2-CH_2-O)_m H$ • $CH_3-(CH_2)_n N-[(CH_2-CH_2-O)_m H]_2$ ($n = 6-22; m = 3-20$)	

2 Kenntnisstand

Vorteile: allgemein: Geringe Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten. Geringes Schaumvermögen, geringe Emulgierfähigkeit beim Arbeiten in Nähe des Trübungspunktes. Fettalkoholoxethylate mit kurzen Alkylketten: gute Benetzbarkeit Alkylierte Fettalkoholoxethylate: äußerst geringes Schaumvermögen Fettsäureoxethylate: gute Konsistenzregulierer	Fettaminoxethylate: gute Emulgierfähigkeit
--	---

Tabelle 1: Gliederung der Tenside nach ihrem hydrophilen Molekülteil mit Vor- und Nachteile ihrer Eigenschaften für die Metallreiniger

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, werden zwitterionische Tenside auf Grund ihrer Eigenschaften gar nicht, ionische Tenside nur teilweise in Metallreinigerformulierungen verwendet. Beispielsweise setzt man quartärnäre Ammoniumsalze als Hydrophobierungsmittel, Antistatica und Biozid ein.

Wegen ihrer geringen Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten, ihrer geringen Emulgierfähigkeit sowie der Möglichkeit, das Schaumvermögen zu minimieren, indem man in der Nähe des Trübungspunktes (siehe Kapitel 2.1.1.1) arbeitet, werden in Metallreinigerformulierung bevorzugt nichtionische Tenside in Form oxethylierter Fettalkohole, Fettsäuren und Fettaminen eingesetzt. Zudem wirkt sich die geringe Emulgierfähigkeit positiv auf die Rückfettung der Oberfläche aus, da die abgelösten Öltröpfchen koagulieren und sich an der Flüssigkeitsoberfläche ein Ölfilm abscheidet. Durch die Abscheidung des Ölfilms können die Reinigungsbäder besser aufbereitet werden, indem der Ölfilm mit einem Schieber abgezogen wird, was zu einer Standzeitverlängerung der Reinigungsbäder führt [15].

2.1.1.1 Trübungspunkt bei nichtionischen Tensiden

Nichtionische Tenside sind in Wasser löslich. Ihre Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Ist zudem die kritische Micellbildungskonzentration überschritten, kann mit Erhöhung der Temperatur eine zunehmende Trübung beobachtet werden, bis bei einer von der Tensidkonzentration abhängigen Temperatur eine Phasenauftrennung eintritt. Diese Temperatur, bei der die Tensidlösung eine maximale Trübung besitzt, wird Phaseninversionstemperatur oder Trübungspunkt genannt. Das System zerfällt in eine tensidreiche Koazervatphase und eine wasserreiche Phase, die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Unter einer Koazervatphase versteht man, dass die Micellen unter dem Einfluss attraktiver Wechselwirkungen zu großen Aggregaten zusammentreten, also zu einer kontinuierlichen Phase "verschmelzen" und nicht mehr diskret in der Lösung verteilt sind. Die Ausbildung einer Koazervatphase ist bei nichtionischen Tensiden besonders leicht möglich, da die attraktiven Wechselwirkungen durch Dehydratation der Oxethylengruppen besonders stark werden und die elektrostatische Abstoßung der Micellen untereinander auf Grund der nichtionischen Kopfgruppen fehlt. Durch geeignete Additivierung können Trübungspunkte unterdrückt bzw. erzeugt werden. Die maximale Reinigungswirkung zeigen nichtionische Tenside und Tensidsysteme in der Nähe des Trübungspunktes, da in diesem Zustand wie oben beschrieben eine "Aufkonzentration" der Tenside erfolgt. Liegt die Reinigungstemperatur weit über dem Trübungspunkt, so wird der Schmutzabtrag wieder geringer. Dieses Phänomen wird Trübungspunktphänomen genannt [17],[18],[19]. Gleichzeitig ist das Schaumvermögen einzelner nichtionischer Tenside in der Nähe des Trübungspunktes am geringsten [16],[20]. Prieto et al. führten Untersuchungen bezüglich der Reinigungswirkung und Schaumbildung an nichtionischen Tensidsystemen, die in kommerziellen Spritzreinigern zur Reinigung von Metallen verwendet werden, durch. Mit dieser Untersuchung ist das Trübungspunktphänomen an technisch eingesetzten Tensidsystemen bestätigt worden [16]. Weiterhin kann durch geeignete Additive der Trübungspunkt "verbreitert" werden. Damit kann eine Abscheidung der tensidreichen Koazervatphase verhindert werden, was ebenfalls zu einer Standzeitverlängerung der Reinigungsbäder führt. Weiterhin kommt es durch

die Dehydratisierung der nichtionischen Tenside in der Nähe des Trübungspunktes zu einer Zunahme der Adsorption dieser auf einer Feststoffoberfläche [21],[22].

2.1.2 Eingesetzte Buildersysteme in Metallreinigern

Neben Tensiden beinhalten Metallreiniger sogenannte "Builder". Durch spezielle Effekte tragen sie zum einen selbst zum Abreinigungsprozess bei, zum anderen beeinflussen sie auch in entscheidender Weise die Wirkung der anderen Reinigerkomponenten.

Die wichtigsten Funktionen von Buildern sind:

- Wasserenthärtung durch Komplexierung von Magnesium- und Calciumionen. Dadurch können sich keine schwerlöslichen Kalkseifen auf der Metalloberfläche absetzen.
- selektive Adsorption an der Grenzfläche Metall / Verunreinigung bei gleichzeitiger Erhöhung der negativen Schmutzpotenziale sowie Verstärkung der Abstoßungskräfte Verunreinigung / Metalloberfläche
- Stabilisierung der Verunreinigungen in der Waschlauge durch Dispergierung der gleich geladenen Teilchen
- Förderung der Heterokoagulation mit Feststoffen

Mit diesen Funktionen steigern die Builder die Reinigungswirkung der Tenside. Die folgende Abbildung 5 zeigt die synergistische Wirkung von Tensid und Builder deutlich [15],[29].

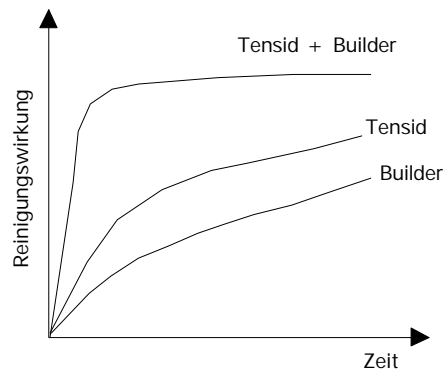


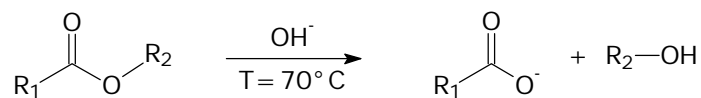
Abb. 5: Synergistische Wirkung von Tensid und Builder

Die am häufigsten eingesetzten anorganischen Builder in Metallreinigern sind:

1. Natrium- oder Kaliumhydroxid

Durch die Zugabe der Alkalihydroxide erhält man stark alkalische Tensidlösungen mit pH 13-14. Sie sind v.a. in elektrolytischen Reinigern enthalten, um eine hohe Leitfähigkeit für den elektrolytischen Prozess zu gewährleisten.

Darüber hinaus haben neuere Untersuchungen gezeigt, dass Alkalihydroxide eine katalytische Wirkung bei der Esterverseifung haben. Ester, die zum Beispiel durch Kühlschmierstoffe in das Reinigungsbad eingetragen werden, werden zu Tensiden verseift, wie in Gleichung 1 dargestellt [24].



Gleichung 1: Alkalische Hydrolyse eines Esters

Hochalkalische Reinigerlösungen werden zur Reinigung von Eisen- und Stahlwerkstücken verwendet. Aluminium, Zink und Buntmetalle werden alkalisch angegriffen und können deshalb nur mit mildalkalischen Reinigern behandelt werden.

2. Silicate

Die eingesetzten Silicate werden durch das SiO_2 / Na_2O - Verhältnis klassifiziert. Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Anwendungsbereiche in Abhängigkeit des SiO_2 / Na_2O – Verhältnisses [25].

SiO ₂ / Na ₂ O - Verhältnis (≡ Faktor)	Anwendungsbereich
Faktor 1,2	Aluminium / Zink
Faktor 0,75 -0,7	Buntmetalle
Faktor 0,5	Eisen, Stahl
Faktor 0,2	elektrolytische Reinigung

Tabelle 2: Anwendungsbereich Silicatreiniger

Silicathaltige Reiniger haben eine gute Emulgier- und Dispergierwirkung und daher ein hohes Schmutztragevermögen. Silicate werden in der Technik in Reinigern zugesetzt, bei denen eine sehr gute Reinigungsleistung für verschiedene Metalle gefordert wird, die in einem Bad gereinigt werden müssen. Im Gegensatz zu allen anderen Buildern adsorbieren Silicate auf der Oberfläche zu festen Adsorptionsschichten. Deshalb erfolgt die Reinigung ohne Angriff auf die Metalloberfläche. Allerdings kann die feste Adsorptionsschicht nachfolgende Bearbeitungsschritte wie zum Beispiel das Gasnitrieren verhindern bzw. behindern [1],[26]. Um diese Probleme grundsätzlich zu vermeiden, ist man in der Industrie dazu übergegangen, möglichst silicatreie Reiniger zu verwenden.

3. Phosphate

Man unterscheidet ortho- und kondensierte Phosphate. In der Regel werden sie wegen ihrer wasserenthärtenden Wirkung den Metallreinigerformulierungen zugesetzt. Diese werden dann verwendet, wenn die Reinigungsbäder mit Trinkwasser angesetzt werden [15]. Kondensierte Phosphate sind sehr wirkungsvolle Dispergatoren, die auch feinste Partikel aus Polierpasten noch dispergieren. Ebenso werden phosphathaltige Reinigerformulierungen zur Reinigung spanloser und spanabhebend bearbeiteter Metalle eingesetzt, bei denen "Neutralreiniger" (siehe unten) zur Reinigung der Metalle nicht mehr genügen sowie zur Reinigung von Metalloberflächen vor der Phosphatierung.

4. Borate und Carbonate

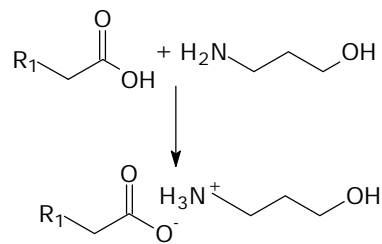
Sie werden v.a. in mildalkalischen Produkten eingesetzt, die zusätzlich noch eine Pufferwirkung aufweisen müssen, wie zum Beispiel bei der Reinigung von Nichteisenmetallen.

Mischungen aus Silicaten und Carbonaten werden in der Technik häufig dann für die Reinigung von Nichteisenmetallen eingesetzt, wenn eine extrem gute Reinigungswirkung erzielt werden muss.

5. Organische Builder [27]

Neben anorganischen Buildern als Zusatz zu Metallreinigern haben sogenannte organische Builder an Bedeutung gewonnen. Diese werden bevorzugt in den industriell bedeutsamen "Neutralreinigern" eingesetzt. Der pH - Wert dieser Neutralreiniger liegt zwischen 7 und 9. Damit grenzen sie sich von den stark alkalischen Produkten ab.

Die organischen Builder bestehen aus Carbonsäuren (Kettenlänge C₈ bis C₁₈) und Tri- und Monoalkanolaminen. Carbonsäure und Alkanolamin bilden ein organisches Salz aus (Gleichung 2), das in der wässrigen Phase löslich ist.



Gleichung 2: Ausbildung eines organischen Salzes aus Alkanolamin und Carbonsäure

Organische Builder haben vornehmlich die Aufgabe der Ausbildung eines dünnen hydrophoben Films, der als temporärer Korrosionsschutz auf der Metalloberfläche dient. Haupteinsatzgebiet der Neutralreiniger, die in der Regel aus nichtionischen Tensiden und organischen Buildern bestehen, ist die Reinigung bearbeiteter Teile in Ein- und Mehrkammerreinigungsanlagen.

Ein kommerziell erhältlicher und für das Unternehmen Robert Bosch GmbH speziell hergestellter Neutralreiniger wurde für diese Arbeit eingehend untersucht.

2.2 Mechanismus der Abreinigung von Verunreinigungen mit wässrigen Tensidsystemen

Haften Verunreinigungen auf einer Feststoffoberfläche, so existiert ein Benetzungsgleichgewicht zwischen Feststoffoberfläche und Verunreinigung, das durch die Benetzungsspannung ausgedrückt werden kann. Die Wirkung der Tenside bei Ablösung der Verunreinigungen beruht auf der Veränderung dieses Benetzungsgleichgewichts, das durch die Benetzungsspannung ausgedrückt wird. Ursache hierfür ist die Änderung des Randwinkels zwischen Verunreinigung und Metalloberfläche, wie Abbildung 6 zeigt [28].

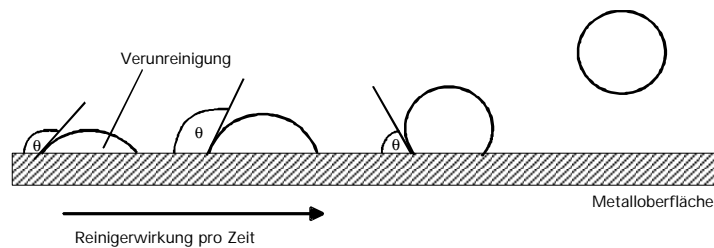


Abb. 6: Zeitliche Veränderung des Randwinkels θ als Ausdruck der Veränderung des Benetzungsgleichgewichts bis zur Schmutzablösung

Betrachtet man vereinfacht die Verunreinigungen als Festkörperteilchen, kann man die Young'sche Gleichung (1) auf das System Wasser - Verunreinigung – Feststoffoberfläche anwenden.

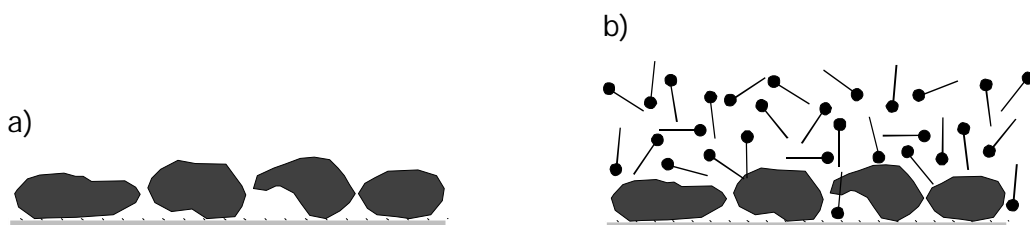
$$\sigma_B = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (\text{Gl.1})$$

mit σ_B : Benetzungsspannung
 σ_{sg} : Grenzflächenspannung fest/gasförmig
 σ_{sl} : Grenzflächenspannung fest/flüssig
 σ_{lg} : Grenzflächenspannung flüssig/gasförmig

Für reines Wasser ist die Benetzungsspannung gegenüber den Verunreinigungen negativ, da θ sehr groß ist. Damit können die Verunreinigungen nicht benetzt und von der Metalloberfläche abgelöst werden.

Wird dem Wasser Metallreiniger, der Tenside enthält, zugesetzt, verkleinert sich der Winkel θ durch die Umnetzung der Verunreinigung mit Tensiden. Die Verunreinigungen können von der Metalloberfläche abgelöst und in der Waschflotte solubilisiert werden.

Im folgenden Abschnitt werden nun die einzelnen Schritte des Reinigungsprozesses nacheinander diskutiert [28],[29]. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass der reelle Reinigungsprozess ein sehr komplexer Vorgang ist, bei dem im wesentlichen Adsorptions-, Umnetzungs-, Solubilisierungs-, und Dispergierungsvorgänge nebeneinander und unter dynamischen Bedingungen ablaufen. D.h. es liegen keine Gleichgewichtsbedingungen vor. Zum besseren Verständnis werden sie im folgenden nacheinander diskutiert:



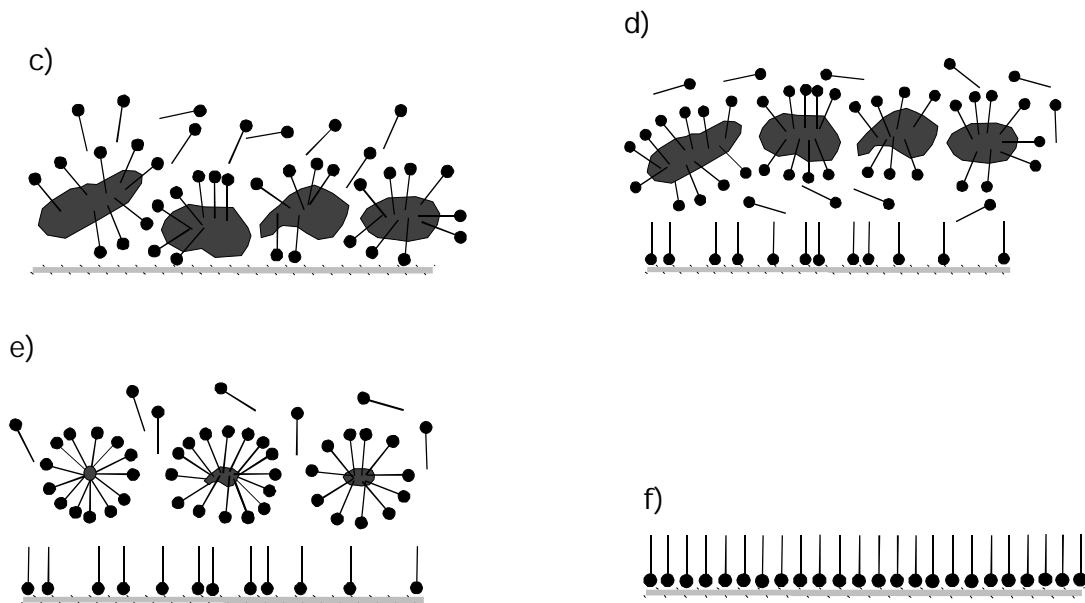


Abb. 7a bis 7f: Mechanismus der Ablösung von Verunreinigungen durch die
Tensidwirkung in wässrigen Metallreinigern

Abbildung 7a zeigt die Ausgangssituation, eine verunreinigte Metalloberfläche. In Abbildung 7b gelangen gelöste Tenside an die verunreinigte Metalloberfläche. Die Adsorption der Tenside an der Grenzfläche ist die wichtigste Voraussetzung für den Primärschritt der Ablösung der Verunreinigung. Auf Grund ihrer molekularen Amphiphilie lagern sich die Tenside mit ihrem hydrophoben Teil an die Öltröpfchen an und umnetzen diese (Abbildung 7c). Durch weitere Tensidadsorption aus der wässrigen Phase, wie in Abbildung 7d schematisch dargestellt, wird die Umnutzungsspannung weiter erhöht, der Winkel zwischen Metalloberfläche und Öltröpfchen wird immer kleiner (siehe Abbildung 6). Der Öltröpfchen löst sich nun von der Metalloberfläche. Durch die Tenside werden die Öltröpfchen in der Micellstruktur solubilisiert und somit in der Waschflotte stabilisiert (Abbildung 7e). Damit wird verhindert, dass die Verunreinigungen wieder auf der Oberfläche adsorbieren. Notwendige Voraussetzung für eine ausreichende Umnutzung und Solubilisierung der Öltröpfchen ist die Micellbildung. Abbildung 7f zeigt die Bildung einer Tensidadsorptionsschicht, die sich an der Metalloberfläche aufbaut. Der genaue Aufbau der Adsorptionsschicht wird im folgenden Kapitel genauer dargestellt.

Die in Metallreinigern eingesetzten Builder verstärken - wie bereits beschrieben - den Reinigungseffekt durch einen positiven Einfluss auf die Schmutzsolubilisierung. Darüber hinaus verstärken Builder auch die Abreinigung von Festkörperpartikeln durch verminderte elektrostatische Wechselwirkung. Die Abtrennung von Feststoffen als Folge der durch die Adsorption bedingten Verminderung der elektrostatischen Aufladung ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. In wässrigen Reinigerlösungen werden elektrostatische Abstoßungskräfte auf Unterlage und Schmutz durch die Builder verstärkt, was eine erhöhte Abreinigung der Feststoffe zur Folge hat [30].

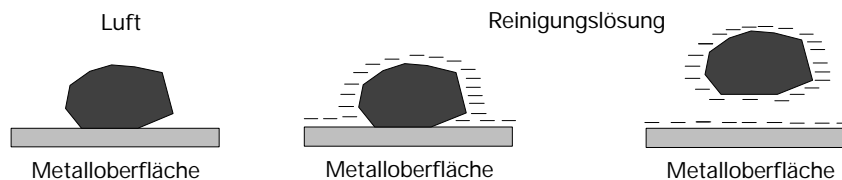


Abb. 8: Abreinigung fester Verunreinigungen durch elektrische Abstoßung

2.3 Analytik der Tenside in Metallreinigern

Wie im letzten Kapitel erläutert, ist der Reinigungsprozess auf wässriger Tensidbasis in seinen chemischen Abläufen wesentlich komplexer als die Reinigung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen. Nach der Umstellung der Metallreinigung auf wässrige Basis zeigte die Praxis, dass durch den Öleintrag die "Reinigungskraft" der Bäder im Vergleich zur Reinigung mit organischen Medien wesentlich schneller sinkt und damit die Bauteile nicht mehr ausreichend gereinigt werden. Um eine konstante Reinigungswirkung und eine lange Standzeit [31] der Reinigungsbäder zu gewährleisten, sind vor allem Untersuchungen zur Aufbereitung der Reinigungs- und Spülbäder durch Ultrafiltration durchgeführt und veröffentlicht worden. Die Schwerpunkte der Untersuchungen lagen hierbei auf dem Ermitteln eines zulässigen Grenzwertes für den Öleintrag und dem Ermitteln des Tensidverlustes, der durch die Ultrafiltration entsteht. Je nach Anwendungsfall in der Industrie ist festgestellt worden, dass der Grenzwert für den Öleintrag zwischen 5% [34] und 0,5% [37] für Reinigungsbäder und weniger als 0,1% [38] für Spülbäder betragen darf, um eine ausreichende Reini-

gung zu gewährleisten. In welchem Zusammenhang stehen nun Tensidzusammensetzung des Reinigers und Abnahme der Tensidkonzentration durch Reinigung und Wiederaufbereitung der Waschflotte? Bereits frühere Untersuchungen an alkalischen Reinigern im Jahr 1979 von Germscheid [40] zeigten, dass der Tensidverlust durch Ultrafiltration abhängig von der Zusammensetzung des Reinigers ist. Neuere Untersuchungen von Hellstern [41] und Rothbächer et al. [10] an Neutralreinigern bestätigen dies. Während der Verlust bei nichtionischen Tensiden sehr gering ist, gehen anionische Tenside bei der Ultrafiltration wesentlich stärker ins Retentat über und werden mit dem sich ebenfalls im Retentat befindlichen Öl entsorgt. Temperaturerhöhung und Zusatz von Elektrolyten verstärken bei anionischen Tensiden den Übergang ins Retentat zusätzlich, während bei nichtionischen Tensiden der Rückhalt im Permeat verstärkt wird. Die Ultrafiltrierbarkeit nichtionischer Tenside ist von ihrer Molekülstruktur abhängig. Je hydrophiler das Molekül, d.h. je länger die Oxethylenkette, desto geringer ist der Verlust des Tensidgehalts durch Ultrafiltration [42]. Darüber hinaus stellte Hater in weiteren Untersuchungen fest, dass unabhängig von der Tensidklasse Tenside bei höherer Ölbelastung verstärkt ins Retentat übergehen [43]. Neben dem besseren Rückhalt nichtionischer Tenside bei Ultrafiltration und der damit verbundenen günstigeren Badaufbereitung wurde in weiteren Untersuchungen ermittelt, dass diese auch wesentlich einfacher von der Metalloberfläche zu entfernen sind als anionische Tenside, so dass nachfolgende Prozesse durch verbleibende Reinigerreste weniger gestört werden [49]. Die angesprochenen Punkte waren neben der größeren Universalität mit die Gründe für eine vermehrte Umstellung von hochalkalischen Produkten, die meist anionische Tenside beinhalten, zu Neutralreinigern auf Basis nichtionischer Tenside [45].

Die Überprüfung der Reinigermenge im Reinigungsbad erfolgt bis heute meist durch eine Säure - Base – Titration [38],[46]. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden bei dieser die Inhaltsstoffe des Reinigers bestimmt, die eine pH - Abhängigkeit zeigen. Die Korrelation dieser gemessenen Größen zur Tensidkonzentration kann für Verdünnungen des Reinigers im Wasser, also für binäre Wasser - Reiniger – Systeme, hergestellt werden. Beim ternären System Wasser - Reiniger - Öl (Verunreinigungen) erhält man oft nur grobe, ungenaue Aussagen, da durch die Verunreinigungen Stoffe mit eingeschleppt werden, die den pH-Wert beeinflussen. Zudem ist die Gängigkeit von

2 Kenntnisstand

Tensid und Builder bei der Ultrafiltration, aber auch bei anderen Aufbereitungsmaßnahmen wie beispielsweise die Abtrennung des Öls durch zentrifugieren unterschiedlich. Dadurch steht die Konzentrationsangaben nicht mehr mit der Tensidkonzentration in Korrelation [10],[45],[47]. Die quantitative Tensidbestimmung in mit Öl verunreinigten Bädern durch eine einfache, schnell durchführbare und kosten günstige Methode ähnlich der Säure - Base Titration konnte bis zum heutigen Tag nicht gefunden werden. Ionische Tenside können in reinen Tensidlösungen nach Epton titriert werden [56], seit Mitte der 90er Jahre ist es auch möglich, nichtionische Tenside zu titrieren, allerdings sind die Polymermembranen der dazu notwendigen Spezialelektroden nicht gegen Öl beständig [49], so dass die Titration keine Möglichkeit darstellt, die Tensidkonzentration in wässrigen Reinigungsbädern, in denen das Öl emulgiert ist, zu bestimmen.

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatografie wird seit einigen Jahren verstärkt zur quantitativen Bestimmung nichtionischer Tensiden eingesetzt. Dabei wurden zunächst vor allem reine Tensidlösungen untersucht. Generell lassen sich nichtionische Tenside entweder nach ihrer Alkylkettenlänge oder nach ihrem Oxethylierungsgrad trennen, die Detektion erfolgt mit einem UV - Detektor oder mit einem Brechungsindexdetektor.

Relativ einfach lassen sich oxethylierte Alkylphenole über eine C18 - Säule mit einem Wasser / Methanol Gradienten und UV - Detektion nach ihrer Alkylkettenlänge auftrennen [50],[51],[52],[53]. Liegen aliphatische Alkyloxethylate vor, werden diese zuvor mit 3,5 - Dinitrobenzoylchlorid oder mit Phenylisocyanat [47],[50],[54] derivatisiert. Dazu müssen die Proben angereichert und in organische Phasen überführt werden [55],[56]. Diese Probenvorbereitung entfällt bei einer Detektion mit Refraktometer. Die Trennung muss hier aber isokratisch durchgeführt werden. Das bedeutet, dass Elutionsmittel und -selektivität konstant sind, während sie bei einer Gradiententrennung kontinuierlich verändert werden können [57]. Die Nachweisgrenze für den Brechungsindex - Detektor liegt bei 2 bis 5 µg/ml [56],[57]. Dadurch ist bei der Analyse von Reinigerformulierungen oft ebenfalls eine Probenanreicherung erforderlich. Die Separation nichtionischer Tenside von anderen Tensiden konnte durch Zugabe von NaCl [59] oder Ansäuern der wässrigen mobilen Phase mit NaClO₄ oder H₃PO₄ [60] erreicht werden.

Eine Auftrennung aliphatischer Fettalkoholoxethylate nach Alkylkettenlänge und EO - Kettenlänge gelang F. Guerrero et al. durch einen Acetonitril – Wassergradienten [58]. Dabei ist die Retentionszeit zur Alkylkettenlänge proportional, zur EO - Kettenlänge umgekehrt proportional. Die Auftrennung kann aber nur dann erfolgen, wenn die Polydispersität der Tenside relativ klein ist.

Eine Auftrennung nach EO - Kettenlänge erfolgte in nicht wässrigen Medien durch eine Diolsäule oder eine Amino- bzw. eine Silicasäule [61],[62],[63],[64],[65]. Dabei erwies sich die Silicasäule für kleine EO - Kettenlänge geeignet, höhere EO - Kettenlängen konnten durch eine Aminomatrix besser getrennt werden [66],[67],[68],[69],[70],[71].

Die bisher beschriebenen Trennverfahren sind alle mit einer relativ hohen Probenvorbereitung verbunden, da bei allen Trennmethoden die Substanzen aus der wässrigen Phase in eine organische Phase überführt werden müssen. Daher eignen sie sich zur Untersuchung von wässrigen Reinigungsbädern in der Metall verarbeitenden Industrie im Hinblick auf eine in der Produktion durchführbare Prozesskontrolle nicht. Mit dem Aufkommen des Verdampfungs - Lichtstreuendetektors können im Gradientenverfahren wässrige, nicht UV - aktive Substanzen quantitativ vermessen werden [72],[73]. Deshalb bietet dieser Detektor einen guten Ansatz für die Quantifizierung nichtionischer Tenside. Einen umfassenden Überblick des Leistungsvermögens des Verdampfungs - Lichtstreuendetektors findet man bei Rissler [74],[75]. Eine der wenigen Arbeiten auf dem Gebiet der Trennung nichtionischer Tenside mit Hilfe dieses Detektors wurde von T.C.G. Kibbey et al. veröffentlicht [76]. Durch Kombination einer besonders modifizierten Silica - und einer C18 - Säule mit einem linearen Acetonitril/Wasser - Gradienten unter zusätzlicher Erhöhung der Flussrate können nichtionische Tenside nach EO - Kettenlänge auch in einem wässrigen System getrennt werden.

2.4 Adsorption von Tensiden auf Feststoffoberflächen

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erörtert, haben Tenside auf Grund ihres amphiphilen Charakters das Bestreben, den Kontakt zwischen dem hydrophoben Teil des Tensides und dem Wasser partiell aufzuheben. Deshalb aggregieren Tenside zu

2 Kenntnisstand

Micellen und reichern sich an Grenzflächen an. Durch die Anreicherung der Tenside an Grenzflächen kommt es zu einer erheblichen Absenkung der Grenzflächenspannung und damit zu einem energetisch günstigeren Zustand. Dies führt auch zu einer Anreicherung der Tenside an der fest / flüssig Grenzfläche gegenüber der Lösungsphase.

Die Adsorption der Tenside an der Grenzfläche fest - flüssig ist im wesentlichen vom Tensidtyp (ionisch / nichtionisch), von den Oberflächeneigenschaften der festen Adsorbentien und von der Zusammensetzung der Lösemittelphase abhängig.

Bei Lösungsmitteln unterscheidet man in nicht wassermischbare und wassermischbare Systeme. Zusätze zur Lösemittelphase wie Elektrolyten oder kurzkettige Alkohole können das Adsorptionsverhalten zusätzlich verändern. Bei den Oberflächen sind die Eigenschaften spezifische Oberfläche, Polarität und Porosität entscheidend. Zudem wird die Tensidadsorption von Temperatur und pH - Wert beeinflusst.

Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen der Tenside mit den Festkörperoberflächen kann man im wesentlichen drei verschiedene Oberflächen unterscheiden [77],[78].

1. unpolare, hydrophobe Oberflächen wie zum Beispiel Polyethylen. Die Adsorption von Tensiden erfolgt über Dispersionskräfte. Bei Adsorption aus wässriger Lösung adsorbieren die hydrophoben Gruppen der Tenside an der Oberfläche. Bei geringer Belegung legen sich die Tenside auf die Oberfläche (train - Anordnung) oder liegen in L - Form vor. Bei größeren adsorbierten Mengen sind die Tenside auf der Oberfläche dichter gepackt und sind senkrecht angeordnet (Abbildung 9).

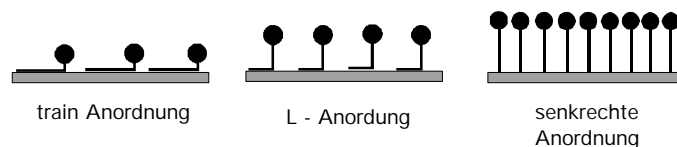


Abb. 9: Anordnungsmöglichkeiten der Tenside auf einer unpolaren, hydrophoben Oberfläche

Die dazugehörigen Adsorptionsisothermen werden nach Giles [79] L-Typ genannt. Diese entsprechen der Langmuirisotherme bei Gasadsorptionen. Sie beginnen im Nullpunkt mit einer endlichen Steigung und einer nach unten konkaven Krümmung, d.h. mit zunehmender Konzentration nimmt die Steilheit des Anstiegs immer weiter ab.

2 Kenntnisstand

Für ankommende Moleküle ist es mit zunehmender Belegung der Oberfläche immer schwieriger, einen Platz zu finden, an dem sie adsorbieren können. Bei Aufrichtung der Tenside in eine senkrechte Anordnung entsteht eine Stufe. Nach Giles wird dieser Isothermentyp als L4 - Typ bezeichnet. Die Absättigung der Oberfläche wird an der kritischen Micellbildungskonzentration oder in deren Nähe erreicht.

2. Technologisch bedeutend ist die Adsorption an polaren, ungeladenen Oberflächen. Neben den Dispersionskräften wirken an diesen Oberflächen auch dipolare Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und Säure - Base - Wechselwirkungskräfte. Dadurch wird die Beschreibung der Form der Adsorption wesentlich komplexer. Überwiegen die Dispersionskräfte, erfolgt die Adsorption wie bei den unpolaren, hydrophoben Oberflächen. Überwiegen dagegen die polaren Anteile, so kann die Adsorption der Tenside auch im umgekehrten Modus erfolgen.

3. Die Adsorption an polaren, geladenen Oberflächen ist das komplexeste System, da alle Arten der Adsorption möglich sind. Bedingt durch die Ladungs- Ladungswechselwirkungen ist dieses System stark von außen durch pH - Änderungen, neutrale Elektrolyte und nicht oberflächenaktive Stoffe beeinflussbar. Bei verschiedenen Untersuchungen hat man festgestellt, dass die Adsorption von Tensiden auf Oberflächen mit entgegengesetzten Ladungen in drei Regionen aufgeteilt werden kann. Zunächst kommt es zu einem Ionenaustausch an der Oberfläche, d.h. Gegenionen, die sich auf der geladenen Oberfläche befinden, werden durch Tenside ersetzt (Region I). Im nächsten Schritt kommt es zur Ionenpaarbildung (Region II). Der dritte Schritt ist die Ladungsneutralisation (Region III). Abbildung 10 zeigt schematisch die drei Schritte sowie den dazu gehörenden Verlauf der Isotherme. Dieser entspricht ebenfalls dem L4-Typ [79],[80].

2 Kenntnisstand

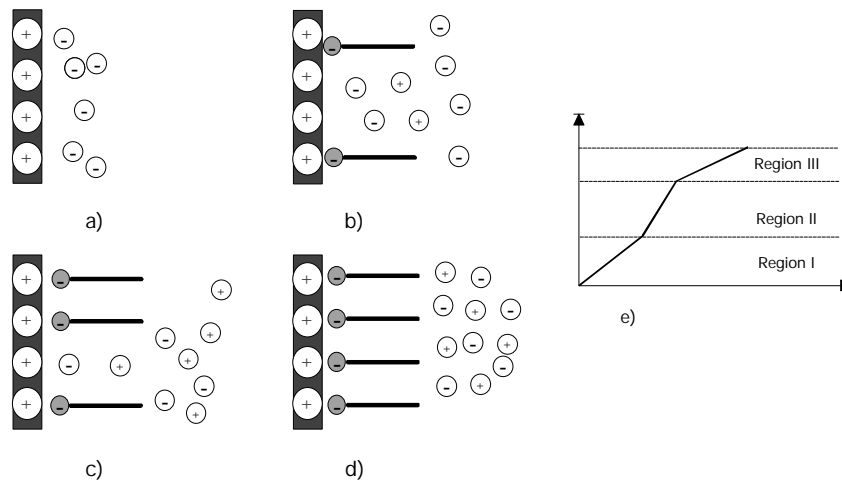


Abb. 10: Adsorption an einer polaren, geladenen Oberfläche: a) Ausgangszustand Oberfläche, b) Ionenaustausch, c) Ionenpaarbildung, d) Ladungsneutralisation, e) dazugehörige Isotherme

Zur Adsorption von Tensiden an Metalloberflächen gibt es bisher nur sehr wenige Untersuchungen. Dies liegt daran, dass man reine Metalloberflächen nur unter Schutzgasatmosphäre am Einkristall reproduzierbar erzeugen kann [81]. An Luft bilden sich mehr oder weniger gut ausgebildete Oxid- und Hydratschichten aus, die zusätzlich Wasser adsorbieren haben (Abbildung 11). Diese Oberfläche ist nicht definiert und kann auch nicht reproduzierbar erzeugt werden.

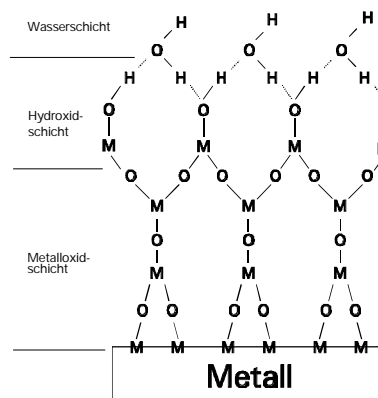


Abb. 11: Ausbildung von Oxid- /Hydratschichten auf Metalloberflächen

Um genaue Aussagen über das Adsorptionsverhalten von Tensiden zu erhalten, werden die Untersuchungen an definierten, reproduzierbaren Oberflächen wie graphitieren Ruß oder Silica durchgeführt. Da nichtionische Tenside im Gegensatz zu anioni-

2 Kenntnisstand

schen Tensiden keine diskreten Ladungen besitzen, muss zwischen der Adsorption von nichtionischen und ionischen Tensiden unterschieden werden. Da sich die Untersuchungen auf die im Reiniger enthaltenen nichtionischen Tenside beziehen, soll an dieser Stelle auch nur die Adsorption der Niotenside an Oberflächen diskutiert werden.

1962 sind erstmals Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden an Oberflächen mit Nonylphenolpolyglycolethern an Ruß durchgeführt worden [82]. Der Kurvenverlauf entspricht dem der Langmuir - Isothermen bei idealer monomolekularer Adsorption von Gasen an Oberflächen. Die Höhe des Plateaus, die der adsorbierten Menge entspricht, nimmt mit zunehmender Oxethylenkettenlänge ab. Diese Ergebnisse sind von Corkill et al. bei Untersuchungen von aliphatischen Alkyloxethylaten bestätigt worden [83]. Erstmals konnte festgestellt werden, dass das Plateau der Isothermen in der Nähe der cmc des jeweiligen Tensides liegt. Durch die systematische Variation der Kohlenwasserstoffketten bzw. Oxethylenketten hat man festgestellt, dass die adsorbierte Menge am Plateau mit wachsender Alkylkettenlänge und abnehmender Oxethylatkettenlänge zunimmt, das heißt je hydrophober das Molekül ist, desto größer ist die adsorbierte Tensidmenge. Dies lässt den Schluss zu, dass die Tensidmoleküle mit ihren hydrophoben Alkylketten an der Oberfläche adsorbiert werden.

Diese und weitere Adsorptions- und kalorimetrischen Untersuchungen von Findenegg et al. zeigen, dass die adsorbierten Tensidmoleküle zunächst flach auf der Graphitoberfläche liegen und sich bei weiterer Konzentrationerhöhung senkrecht zur Oberfläche aufrichten [84].

Im Gegensatz zum völlig apolaren Ruß sind Silicate und Oxide vollständig hydratisiert und sehr polar. Die ersten systematischen Untersuchungen sind am System Oktyl- bzw. Nonylphenylpolyglycolether / Sand durchgeführt worden [85] und korrelieren mit den Ergebnissen des Systems Ruß / Alkyloxethylate. An Silica bzw. hydrophobiertem Silica wurde die Adsorption von Alkylphenolpolyglycolethern durch Seng et al. untersucht [86]. Die Untersuchungen zeigen, dass hydrophile Adsorbentien die Tenside mit ihren EO - Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobierte Oberflächen die Alkylkette bzw. die polaren Anteile der Tenside über van-der-Waals-Kräfte adsorbieren. Durch Normierung der Adsorptionsisothermen ist es Furlong und Aston gelun-

gen zu zeigen, dass die Isothermen an methylierten Silica unabhängig von der Zahl der EO - Gruppen gleich sind, während bei hydrophilen Silica S - förmige Isothermen beobachtet werden, was auf zunehmende Wechselwirkungskräfte in der adsorbierten Schicht hindeutet. Ruprecht et al. haben in mehreren Untersuchungen gezeigt, dass der Platzbedarf des Tensides an Silica wesentlich kleiner ist als an Ruß. Damit muss die Adsorption an Silica durch die EO - Kette stattfinden. Die Autoren folgerten aus diesen Ergebnissen, dass die hydrophoben Ketten in die Bulklösung ragen, die dann bei höheren Tensidkonzentrationen die Adsorption einer Tensidschicht durch hydrophobe Bindungen begünstigen und dadurch die S - förmige Gestalt der Isotherme erklärt werden kann [87],[88],[89],[90],[91],[92].

Durch den steigenden Einsatz nichtionischer Tenside in der Technik und durch die rasante Entwicklung neuer Messmethoden hat man sich in den letzten Jahren verstärkt mit der Adsorption aliphatischer nichtionischer Tenside befasst. Untersuchungen wurden allerdings ausschließlich an hydrophilem Silica bzw. hydrophobierten Silica bzw. an Graphit durchgeführt. An hydrophobierten Silica wurde der Adsorptionsmechanismus aliphatischer nichtionischer Tenside bestätigt [93],[94].

Tiberg konnte mit Hilfe der Ellipsometrie sehr detailliert die Adsorption nichtionischer Tenside an verschiedenen modifizierten Oberflächen aufklären. Nichtionische Tenside mit hydrophilem Charakter liegen auf Silica bei sehr geringen Konzentrationen ($C_T < C_{MC}$) flach auf der Oberfläche, bei der sogenannten "critical surface aggregation concentration" (csac), die etwas unterhalb der cmc liegt, als Micellen aggregiert vor, und oberhalb der cmc liegen die Micellen auf der Oberfläche dicht gepackt. Dagegen zeigen Niotenside mit hydrophoben Charakter auf hydrophilen Silica dasselbe Adsorptionsverhalten unterhalb der cmc. Oberhalb dieser bilden sie auf der Oberfläche eine defekte Doppelschichtstruktur aus. Die Adsorption auf hydrophobiertem Silica verhält sich anders. Bei sehr geringen Konzentrationen liegen die Tenside ebenfalls flach auf der Oberfläche, allerdings sind sie dichter gepackt. Bei weiterer Anreicherung auf der Oberfläche bilden sich "sub - monolayers" aus, die sich oberhalb der cmc zu Monolayern ausbilden [95]. In neuesten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Tensidschicht auf der Oberfläche stark von der Größe und Gestalt der Aggregation in der Bulklösung, aber auch von der chemischen Natur des Substrats abhängt. Bei hydrophilen Oberflächen liegt meist eine schwache Adsorption über

2 Kenntnisstand

Wasserstoffbrückenbindungen vor, die Adsorption von Micellen wurde erneut für relativ hydrophile Tenside bestätigt, für hydrophobe wurde die Ausbildung von Doppelschichten bestätigt [96]. Bei Untersuchungen zur Adsorption von Microemulsionen auf Silica konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der Ölkonzentration wesentlich zum Anschwellen der Doppelschicht auf der Oberfläche beiträgt. Lachan et al. konnten unterschiedliche Adsorptionsmechanismen für hydrophobiertes Silica im Vergleich zu Graphit feststellen. Während auf hydrophobem Silica ausschließlich Monoschichten ausgebildet werden, bilden bei Graphit hydrophobe Tenside Halbmicellen aus, hydrophile Tenside Monoschichten [98],[99].

Von großem Interesse vor allem für technologische Anwendungen sind Untersuchungen zur Adsorption von Tensidmischungen an fest / flüssig Grenzflächen. Um den Mechanismus dieser Mischadsorption besser aufklären zu können, ist die Anwendung gut definierter Adsorbentien notwendig. Zusammenfassend lässt sich hier feststellen, dass die Adsorption von nichtionischen Tensiden an unpolaren Oberflächen durch anionische Tenside kaum beeinflusst wird. Anionische Tenside dagegen werden durch Zugabe von nichtionischen Tensiden von den unpolaren Oberflächen verdrängt. An polaren Oberflächen dagegen konnte eine verstärkte Adsorption der Mischmicellen an der fest / flüssig Grenze festgestellt werden [100],[101].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in den letzten 40 Jahre die Adsorption nichtionischer Tenside an definierten polaren oder unpolaren Oberflächen weitestgehend geklärt werden konnte. Zur Adsorption nichtionischer Tenside auf Metalloberflächen sind bisher, wie bereits erwähnt, nur einige wenige Untersuchungen durchgeführt worden. So schließen Th. Förster et al. aus ihren Untersuchungen zur Wirkungsweise amphiphiler Korrosionsinhibitoren in Rostschutzemulsionen, dass die Adsorption von anionischen und nichtionischen Tensiden an der Metalloberfläche zu deren Hydrophobierung führt [32]. Das bedeutet, dass die Tenside mit ihrer hydrophilen Kopfgruppe an der Metalloberfläche adsorbieren. Zudem kann es bei bestimmten Mischungen von Tensiden und Aminen bzw. Fettsäuresalzen zur Ausbildung von Doppelschichten kommen [33].

2.5 Zusammenfassung des Kenntnisstandes

Auf Grund der Eigenschaften der nichtionischen Tenside, die in der Nähe ihres Trübungspunktes ein geringes Schaumvermögen bei maximaler Reinigungswirkung besitzen, unempfindlich gegenüber Salzen sind und in einem wesentlich geringeren Umfang bei Ultrafiltration in das Retentat übergehen, werden heute sogenannte Neutralreiniger zur industriellen Reinigung von metallischen Bauteilen verwendet. Diese bestehen hauptsächlich aus nichtionischen Tensiden, Alkanolaminen, Carbonsäuren und Wasser.

Der Tensidverlust in den Reinigungs- und Spülbädern ist von der Menge des abgereinigten Öls abhängig. Die Quantifizierung des Tensidverlustes ist bisher in der Industrie mit einer Säure - Base - Titration des Builder indirekt bestimmt worden, da die bisherigen Methoden der direkten Bestimmung der Tenside in einem Reinigungsbad entweder nicht möglich waren. Entweder störte das eingetragene Öl, oder die wässrige Phase musste in eine organische Phase überführt werden, was aus Kostengründen und technischen Durchführungsgründen in einer Produktionsstraße nicht möglich ist. Durch die Entwicklung des Verdampfungs - Lichtstreuendetektors ist es nun möglich, mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie die Tensidkonzentration des Reinigungsbades zu bestimmen, ohne dass es einer Überführung der wässrigen Phase in eine organische Phase bedarf. Diese Bestimmung soll in dieser Arbeit durchgeführt werden.

Da Metalle nur am Einkristall und unter Schutzgasatmosphäre eine definierte Oberfläche ausbilden, gibt es bisher kaum Untersuchungen zur Adsorption von Tensiden an Metalloberflächen. Untersuchungen zur Adsorption von Tensiden an Feststoffoberflächen sind deshalb bisher nur an definierten, reproduzierbaren Oberflächen wie Silica und Ruß durchgeführt worden. Es ist lediglich bekannt, dass die Metalloberflächen hydrophobiert werden, wenn sie in eine Tensidlösung getaucht werden und dass es zur Ausbildung von Doppelschichten kommt, wenn Tenside und Fettsäuresalze in ein bestimmtes Verhältnis miteinander gesetzt werden. Allgemein gültige Zusammenhänge wie die Abhängigkeit der Adsorption von der Molekülstruktur der Tenside konnten bisher nicht festgestellt werden. Auch ist bisher keine einfache und schnell durch-

2 Kenntnisstand

föhrbare Messmethode gefunden worden, die eine quantitative Aussage über die "Reinheit der Oberfläche" zulässt.

3 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll ein industriell genutzter Reiniger untersucht werden.

Dabei soll eine Trenn- und Analysemethode gefunden werden, die es ermöglicht, die im Reiniger enthaltenen Tenside von den übrigen Inhaltsstoffen zu trennen und direkt aus der Badprobe quantitativ zu bestimmen. Hierzu ist eine vorherige Charakterisierung und Analyse des Reinigers notwendig.

Mit der gefundenen Bestimmungsmethode soll anschließend die Veränderung der Tensidkonzentration in Abhängigkeit von der Ölkonzentration, Temperatur und unterschiedlicher Energiezufuhr in der wässrigen Phase untersucht werden, um damit generelle Aussagen für die Prozessführung in der Industrie zu erhalten und einen derartigen Prozess entsprechend zu führen.

Mit der Erstellung eines Phasendiagramms für das System Wasser – Reiniger - Öl soll festgestellt werden, welchen Einfluss die Parameter Temperatur und in das System zugeführte Energie auf die Phasenzusammensetzung haben. Darüber hinaus soll die Frage geklärt werden, in welchem Zusammenhang Phasenverhalten und Tensidkonzentrationsveränderung stehen.

Von besonderem Interesse sind die Wechselwirkungen zwischen Metalloberfläche und Reinigerlösung. In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, welche Abhängigkeiten zwischen dem Öl- und Tensidgehalt im Reinigungsbad und den absorbierten Tensid- und Ölmengen auf der Metalloberfläche bestehen.

3.1 Erstellung eines Modellsystems

Auf einer bearbeiteten Metalloberfläche können prozessbedingt sehr unterschiedliche Verunreinigungen sein. Neben organischen Verunreinigungen, die durch Kühlschmierstoffe und Dewatering-Fluids verursacht werden, können auch Salze und Feststoffpartikel auf der Metalloberfläche haften. Deshalb ist es notwendig, eine "Modellverschmutzung" auszuwählen, die aus möglichst wenigen Stoffen besteht. Hauptanteil der "Verunreinigung" auf einer Metalloberfläche sind Kohlenwasserstoffe.

3 Aufgabenstellung

Für die Modellverschmutzung wurde ein Honöl ausgesucht, das fast ausschließlich aus einer Mineralölfraction besteht. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird das Honöl vereinfacht als "Öl" bezeichnet.

Der zu untersuchende kommerzielle Reiniger besteht aus nichtionischen Tensiden, einer Fettsäure und Alkanolaminen.

Als Modellbauteil wurde ein kleines, planares Werkstück gefunden, das in großen Stückzahl gefertigt wird. Es handelt sich hierbei um den sogenannten Pumpenflügel, dieser ist ein Bestandteil der Dieseleinspritzpumpe. Dabei werden aus 100Cr6 Stahl Stangenmaterial (ca. 10mm breit und 4mm dick) 10mm lange Stücke geschnitten und anschließend an zwei gegenüberliegenden Seiten je eine konvexe und eine konkave Rundung geschliffen. Nach dem Härten des Bauteils werden die beiden ca. 100mm² planaren Oberflächen hongeschliffen bzw. geläppt, so dass die Oberflächen eine mittlere Rautiefe von ca 1µm (hongeschliffen) bzw. 0.5µm (geläppt) haben.

Zusammengefasst beinhaltet das Modellsystem folgende Komponenten.

Werkstück: Pumpenflügel (ca.10x10x4mm) aus 100Cr6 Stahl

Verschmutzung: Honöl (Mineralölfraction)

Reiniger: Reiniger bestehend aus nichtionischen Tensiden, Fettsäure und Alkanolaminen.

Die Verdünnung des Reinigerkonzentrats erfolgt mit vollentsalztem Wasser.

Dieses Modellsystem hat trotz dieser Vereinfachungen noch einen sehr konkreten fertigungstechnischen Hintergrund, da die untersuchten Werkstücke mit dem untersuchten Honöl bearbeitet und anschließend mit dem untersuchten Reiniger gereinigt werden.

3.2 Aufteilung des Gesamtmodells in Teilsysteme

Zur weiteren Systematisierung und Vereinfachung wird das Gesamtsystem Wasser - Reiniger - Öl - Metalloberfläche zunächst in zwei Teilsysteme aufgeteilt. Dabei werden die Teilsysteme Wasser - Reiniger - Öl bzw. Wasser - Reiniger - Metalloberfläche zunächst einzeln betrachtet. In einem zweiten Schritt wird dann das wesentlich kom-

3 Aufgabenstellung

plexere Gesamtsystem unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Teilsysteme betrachtet.

4 Grundlagen der verwendeten Messmethoden und Geräte

Zur Untersuchung des Gesamtsystems sind verschiedene Mess- und Analysemethoden angewendet worden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle Messmethoden vor dem Hintergrund ausgesucht und entwickelt worden sind, dass in einer industriellen Fertigungslinie genutzt werden können. Das bedeutet, dass alle Mess- und Analysemethoden relativ einfach und kosten günstig anwendbar sein müssen.

Die kritische Micellbildungskonzentration des Reinigers ist durch Messung der Oberflächenspannung der Reinigerkonzentrationsreihe mit der Ringmethode nach de Nouy ermittelt worden. Mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie ist die qualitative und quantitative Analyse des Reinigers und der unterschiedlichen Reinigungsbäder durchgeführt worden. Gaschromatografische Analysen haben eine genauere Charakterisierung des sich im Reiniger befindliche Tensidsystem ermöglicht. Der Wassergehalt im Reiniger ist einer azeotropen Destillation bestimmt worden.

Mit Randwinkelmessungen sind die Änderungen der Benetzungsspannung auf der Metalloberfläche bei unterschiedlichen Reinigerkonzentrationen untersucht worden. Die Bestimmung der Stoffe, die auf der Metalloberfläche adsorbiert sind, ist mit Fluoreszenz- und Infrarotspektroskopie erfolgt. Um einen Überblick über die Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Badbedingungen zu erhalten, ist ein Phasendiagramm erstellt worden.

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Mess- und Analysemethoden nun genauer beschrieben.

4.1 Oberflächenspannungsmessungen

Ein in Wasser gelöstes Tensid reichert sich an der Grenzfläche an und führt zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung. Dies wird durch die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme beschrieben [102],[103].

$$\partial\sigma = -\sum_{i=1}^n \Gamma_i \partial\mu_i \quad (\text{Gl. 2})$$

mit:

σ : Oberflächenspannung

Γ_i : Oberflächenkonzentration der Komponente i

μ_i : chemisches Potenzial der Komponente i

Aus Gleichung (2) lässt sich die Oberflächenkonzentration des Tensides bzw. der Tensidmischung berechnen:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \left[\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c} \right] \quad (\text{Gl. 3})$$

mit:

R: Gaskonstante

T: Temperatur

Aus der Oberflächenkonzentration lässt sich wiederum der Platzbedarf eines Moleküls an der Grenzfläche bestimmen.

$$a = \frac{1}{\Gamma \cdot N_a} \quad (\text{Gl. 4})$$

mit:

a: Platzbedarf der Kopfgruppe eines Tensidmoleküls an der Grenzfläche

N_a : Avogadrokonstante

Bei Auftragung der Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Tensidkonzentration erhält man neben dem Wert für die kritische Micellkonzentration (cmc) zusätzlich aus der Steigung der Kurve unterhalb der cmc den Platzbedarf eines Tensidmoleküls an der Grenzfläche.

4.1.1 Messung der Oberflächenspannung mit der Ringmethode

Die Oberflächenspannung ist mit der Ringmethode nach de Nouy gemessen worden. Als Messkörper dient ein unmittelbar vor Messbeginn ausgeglühter Platin – Iridium - Ring. Der Ring taucht in die zu untersuchende Tensid- oder Reinigerlösung ein, welche sich in einem temperierbaren Gefäß befindet. Dabei ist zu beachten, dass der Ring vollständig benetzt ist. Anschließend wird der Ring langsam herausgezogen, die dazu notwendige Kraft ist zum Ringumfang U und zur Oberflächenspannung σ proportional.

$$\sigma = \frac{\bar{F}_{\max} \cdot K_{HJ}}{2 \cdot U} \quad (\text{Gl.5})$$

mit:

\bar{F}_{\max} : ist die beim Herausziehen des Ringes aus der Flüssigkeit auftretende maximale Kraft, K_{HJ} ist ein Korrekturfaktor nach Harkins-Jordan [104].

$$K_{HJ} = 0.725 + \sqrt{\frac{0.000368 \cdot \sigma_{\max}}{R^2 \cdot \Delta\rho} + 0.04534} - \frac{1.670 \cdot r}{R} \quad (\text{Gl.6})$$

mit:

R : Radius des Ringes

r : Radius des Ringdrahtes

$\Delta\rho$: Dichteunterschied zwischen der schwereren und der leichteren Phase

σ_{\max} : die Oberflächenspannung, die sich aus der maximalen Kraft ergibt

Die Messungen der Oberflächenspannung sind sowohl am automatischen Tensiometer der TE1C/2 der Firma Lauda, Königshofen als auch am automatischen Tensiometer Sigma 70 der Firma LOT - Oriel, Darmstadt durchgeführt worden. Bei ersterem erfolgen die Messung, die Datenerfassung und Korrektur sowie das Zutitrieren von Lösungen vollautomatisch durch Computersteuerung. Beim zweiten Modell sind die Lösungen einzeln eingewogen worden und bei der Messung ist solange gewartet

worden, bis ein konstanter Messwert erreicht worden ist (ca. 30min - 60min). Alle untersuchten Tenside, Tensidmischungen und der Reiniger werden wie auf dem Markt erhältlich eingewogen. Die ermittelte kritische Micellbildungskonzentration, die in Gewichtsprozent (engl: wt%) angegeben wird, bezieht sich damit auf die jeweils eingewogenen Mengen.

4.2 Randwinkelmessungen

Befindet sich ein Tropfen einer Flüssigkeit auf einer ebenen festen Oberfläche, so bildet sich bei vollständiger Benetzung ein durchgehender Flüssigkeitsfilm, bei unvollständiger Benetzung bildet sich ein Tropfen mit einem endlichen Randwinkel aus (siehe Abbildung 12). Das System besteht aus einer flüssigen, einer festen und einer gasförmigen Phase.

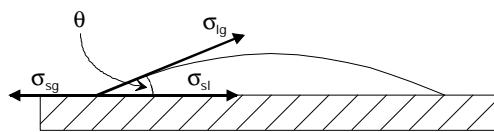


Abb. 12: Benetzung auf einer ebenen Oberfläche

Befindet sich das System im Gleichgewicht, so gilt [105]:

$$\sigma_{sv} \leq \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \quad (\text{Gl.7})$$

mit:

σ_{sv} : Grenzflächenspannung fest / gasförmig

σ_{sl} : Grenzflächenspannung fest / flüssig

σ_{lv} : Grenzflächenspannung flüssig / gasförmig

Die Größe σ entspricht der freien Oberflächenenergie pro Fläche und ergibt sich für die freie Oberflächenenergie aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für Systeme mit einer Grenzfläche [106]:

$$\sigma^{ab} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s^{\alpha\beta}} \right) \quad (\text{Gl.8})$$

mit:

A: Helmholtz-Energie des Systems

$A_s^{\alpha\beta}$: Größe der Grenzfläche zwischen den Phasen α und β

Gleichung 8 beschreibt das prinzipielle Verhalten einer flüssigen Phase auf einer festen Oberfläche. Gilt diese Beziehung als Gleichung, so spreitet die Flüssigkeit auf der Oberfläche. Sie wird als Antonow-Gleichung bezeichnet. Die freie Oberflächenenergie zwischen dem Feststoff und dem Dampf ist gleich der Summe der Energien zwischen Feststoff und Flüssigkeit bzw. Flüssigkeit und Dampf. Zur Tropfenbildung dagegen kommt es, wenn die freie Oberflächenenergie des Feststoffes gegen den Dampf kleiner ist als die Summe der beiden anderen Oberflächenenergien. Aus Beziehung 10 kann man aber nicht die Größe des Randwinkels ableiten, den der Flüssigkeitstropfen mit der festen Oberfläche bildet. Diese Abhängigkeit kann aus mechanischen Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet werden, wobei σ_{sg} , σ_{sl} , σ_{lg} hier als Spannungsgrößen betrachtet werden. Vernachlässigt man äußere Kräfte wie Gravitation, so gilt im Gleichgewicht:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad (\text{Gl. 9})$$

Da weder die Grenzflächenspannung fest / gasförmig, noch die Grenzflächenspannung fest / flüssig gemessen werden können, definiert man die Differenz $\sigma_{sg} - \sigma_{sl}$ als Benetzungsspannung σ_B .

Damit gilt:

$$\sigma_B = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (\text{Gl. 10})$$

mit:

σ_B : Benetzungsspannung

Gleichung 9 wird Young'sche Gleichung genannt und geht bei einem Randwinkel von 0° in die Antonow-Gleichung über.

Die Young'sche Gleichung gibt an, bei welchem Randwinkel in einem System gegebener Grenzflächenspannung ein mechanisches Gleichgewicht herrscht.

4.2.1 Messung des Randwinkels an Metalloberflächen

Die Randwinkel wurden durch eine dynamische Messung, die Bestimmung des Fortschreitwinkels, gemessen. Durch dieses Messverfahren werden Sedimentationseffekte, Veränderung auf Grund unterschiedlicher Dampfdrucke verschiedener Komponenten oder Auflösungseffekte der Festkörperoberfläche eliminiert und nur die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Flüssigkeit erfasst.

Zur Messung des Fortschreitwinkels wurde ein Tropfen von 1-2mm Durchmesser mit Hilfe einer Spritze auf die Festkörperoberfläche gebracht. Durch Zuführen weiterer Flüssigkeit wird der Tropfen weiter vergrößert. Anfangs vergrößert sich der Kontaktwinkel ebenfalls, dann beginnt der Tropfen über die Oberfläche zu wandern, der Winkel bleibt konstant. Nach jeder Flüssigkeitszufuhr wird der Kontaktwinkel gemessen, wobei darauf zu achten ist, dass die Flüssigkeitszufuhr vor der eigentlichen Messung gestoppt ist, um den Druck aus der Kanüle zu eliminieren. Ist der Tropfen zur Ruhe gekommen, wird der Kontaktwinkel mit einem Goniometermikroskop oder durch Anlegen der Tangente an das Tropfenprofil im Dreiphasenmittelpunkt mittels einer Projektionseinrichtung gemessen.

Die Messungen sind mit einem G2 / G40-Kontaktwinkelmessgerät der Firma Krüss durchgeführt worden. Die unterschiedlich konzentrierten Reinigerlösungen werden auf die Metalloberfläche mit einer Spritze aufgetragen, die weitere Flüssigkeitszufuhr wird automatisch Computer gesteuert hinzu dosiert. Nach ca. 10-15 Messpunkten kann ein konstanter Winkel gemessen werden. Die Messung des Kontaktwinkels erfolgt über Goniometermikroskop und wird mit der entsprechenden Software ausgewertet.

4.3 Erstellung von Phasendiagrammen

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, ist das Gesamtsystem Wasser - Reiniger - Öl - Metalloberfläche zur Vereinfachung in zwei Teilsysteme aufgeteilt worden. Um das Phasenverhalten des Teilsystems VE-Wasser - Reiniger - Öl bei unterschiedlichen Badparametern zu beschreiben, sind ternäre Phasendiagramme erstellt worden. Dabei ist nur der Ausschnitt des Konzentrationsbereichs des Phasendiagramms untersucht worden, der für die industrielle Reinigung relevant ist. Der für die Praxis interessante Bereich liegt in den Bereichen von 0.0wt% bis 5.0wt% Reiniger, von 0.0wt% bis 5.0wt% Öl und von 95.0wt% bis 100.0wt% Wasser (siehe Abbildung 13).

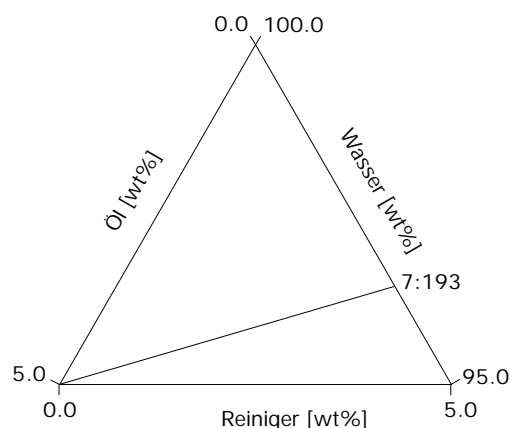


Abb. 13: Untersuchter Ausschnitt des Phasendiagramms

Zur Herstellung der Proben aus VE-Wasser - Reiniger - Öl sind zunächst Stammlösungen des Reinigers in Wasser hergestellt worden. Aus diesen sind definierte Mengen entnommen worden, die dann in verschraubbaren Reagenzgläsern mit den entsprechenden Ölkonzentrationen versetzt wurden. Alle Proben sind mit einem Rüttler homogenisiert und in einem thermostatisierbaren Wasserbad temperiert worden. Um den Einfluss des Ultraschalls, wie er auch in der industriellen Praxis benutzt wird, im Teilsystem VE-Wasser - Reiniger - Öl zu untersuchen, sind Proben wie oben beschrieben angesetzt und homogenisiert worden, anschließend zusätzlich 6 Stunden lang in einem 10minütigen Intervall 4 Minuten Ultraschall (40 Watt / Liter) in einer thermosta-

tierbaren Ultraschallwanne ausgesetzt worden. Die Proben sind unter den vier verschiedenen Bedingungen untersucht worden, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Bedingung	Behandlung
1	25° C, stehen lassen
2	25° C, in Intervallen Ultraschall aussetzen
3	70° C, stehen lassen
4	70° C, in Intervallen Ultraschall aussetzen

Tabelle 3: Bedingungen, unter denen die Phasenzusammensetzung untersucht wird

Um eine Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten, sind alle Proben zunächst unter den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen eine Woche aufbewahrt worden. Anschließend ist die Phasenzusammensetzung bestimmt worden. Um die Phasenzusammensetzung quantitativ betrachten zu können, ist das Reiniger – Wasser - Verhältnis konstant gehalten worden (siehe Abbildung 13) und der Volumenbruch gegen die zunehmende Ölkonzentration aufgezeichnet worden. Dabei ist das konstante Reiniger – Wasser - Verhältnis so gewählt worden, dass der Schnitt durch das Phasendiagramm alle entstandenen Phasen enthalten hat. Bei dem hier untersuchten System ist die Untersuchung bei einem konstanten Reiniger - Wasser - Verhältnis von 7:193 erfolgt.

4.4 Chromatografische Messmethoden

4.4.1 Grundlagen der Chromatografie

Die Chromatografie ist ein physikalisches Trennverfahren, bei der die einzelnen Komponenten dadurch getrennt werden, dass sie unterschiedliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen. Sie bewegen sich somit in der mobilen Phase unterschiedlich schnell fort und werden dadurch getrennt. Für eine gute Trennleistung ist wichtig, dass stationäre und mobile Phase eine gemeinsame Grenzfläche haben [107].

4.4.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC)

Bei der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie ist die mobile Phase eine Flüssigkeit, die stationäre Phase je nach Trennverfahren eine polare feste Phase aus Silicagel oder eine apolare feste Phase.

Die äusseren Bedingungen der Trennung müssen so gewählt werden, dass die Moleküle der zu trennenden Stoffe zu einem raschen Wechsel zwischen beiden Phasen befähigt sind. Damit aber das Trennergebnis nicht infolge von Diffusionserscheinungen aufgehoben wird, dürfen beide Phasen an keiner Stelle eine große Schichtdicke haben. Zusätzlich muss die Strömung der mobilen Phase weitgehend laminar sein. Diese Elutionsmethode hat den Nachteil, dass die langsamer wandernden Komponenten nicht mehr als schmale Zonen das Ende der Trennsäule erreichen, sondern es proportional zu ihrer Verweildauer in der Säule zu einer Zonenverbreiterung kommt. Eine Verkürzung der Verweildauer erreicht man durch eine sogenannte Gradientenelution. Dabei wird die Polarität des Elutionsmittels dem der stationären Phase angenähert, indem man weitere, die Polarität verändernde Elutionsmittel einsetzt. Die eingesetzten Elutionsmittel müssen miteinander mischbar sein.

4.4.2.1 Trennung von Tensiden mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC)

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben sind Tensidmoleküle amphiphil. Damit kann man die Tenside mit den zwei grundsätzlichen Verfahren der HPLC trennen. Die hydrophoben Alkylketten können durch die Umkehrphasenchromatografie (engl.: Reversed – Phase High Performance Liquid Chromatography (RP - HPLC)) aufgetrennt werden, die hydrophilen Oxethylatketten durch Normalphasenchromatografie (engl.: Normal-Phase High Performance Liquid Chromatography (NP - HPLC)). Der wesentliche und entscheidende Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist die Wahl der Eluenten, also der mobilen Phase und damit auch des Lösemittels der zu trennenden Substan-

zen. Im Gegensatz zur NP - HPLC arbeitet man bei der RP - HPLC, mit einer unpolaren stationäre Phase und einer polaren, oft wässrigen, mobilen Phase, so dass dieses Verfahren geeignet ist, wässrige Proben zu analysieren. Da die Reinigerformulierungen einen erheblichen Anteil Wasser beinhalten und die Reinigungsbäder mit Wasser angesetzt werden, ist es naheliegend, eine Trennung des Reinigers mit RP – HPLC durchzuführen. Damit wird eine aufwendige, nie vollständig mögliche Überführung der zu trennenden Substanzen aus der wässrigen Phase in eine unpolare, organische Phase vermieden.

Ein weiteres Problem ergibt sich durch die chemische Struktur der Tenside und der Korrosionsschutzkomponenten, die in diesem Reiniger enthalten sind. Da alle im Reiniger enthaltenen Substanzen eine aliphatische Struktur haben, ist die Detektion mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Mit einer UV - Detektion können die Tenside nicht direkt bestimmt werden, da Alkylketten keine chromophoren Gruppen besitzen. Um sie dennoch detektieren zu können, ist eine Derivatisierung der Oxethylatketten notwendig. Gängige Derivatisierungsmethoden wie zum Beispiel die Umsetzung der Probe vor der Trennung mit Phenylisocyanat setzen wiederum eine Überführung der Probe in ein organisches Medium voraus, da die Derivatisierungsreagenzien mit Wasser reagieren. Dies bedeutet, dass die Proben vor der Analyse einer sehr aufwendigen und sehr sorgfältigen Probenvorbereitung zu unterziehen wären. Im Hinblick einer industriellen Prozesskontrolle ist diese Art der Detektion und des Versuchsaufbaus nicht durchführbar. Bei einer Detektion mit einem Brechungsindexdetektor können die Tenside ohne vorangehende Derivatisierung nachgewiesen werden, es ist aber kein Arbeiten mit einem Elutionsmittelgradienten möglich. Für aliphatische Moleküle, die einen hohen Siedepunkt haben ($T > 180^{\circ}\text{C}$) wie zum Beispiel die Tenside, eignet sich die Detektion mit einem sogenannten Verdampfungs - Lichtstreuendetektor (ELSD = E vaporative L ight S cattering D etector). Beim ELSD wird die mit dem Elutionsmittel aus der Trennsäule austretende Komponente zunächst mittels eines Hilfsgases über eine Düse vernebelt. Das Elutionsmittel wird anschließend bei erhöhter Temperatur möglichst schonend verdampft, so dass nur noch die abgetrennte Substanz in Form einer Tröpfchenwolke übrig bleibt. Ein durch diese Wolke geführter Lichtstrahl erzeugt Streulicht, dessen Intensität mittels eines Photomultipliers oder einer Photodiode gemessen wird. Vorteile dieses Detektors sind seine Gradientenkompatibilität, sowie

seine Unabhängigkeit hinsichtlich chromophorer Gruppen der zu detektierenden Substanzen. Flüchtige Stoffe können nicht detektiert werden. Das Arbeiten mit wässrigen Pufferlösungen muss hier auf flüchtige Puffersalze (Ammoniumsalze) beschränkt werden, da alle anderen Puffer im Detektor ein Signal erzeugen würden [108].

Eine Analyse des Reinigers bzw. der Reinigungsbäder mit der RP - HPLC unter Verwendung des Verdampfungs - Lichtstreuendetektors ist damit eine relativ einfach durchzuführende Analysenmethode, die auch in der industriellen Prozesskontrolle eingesetzt werden kann.

Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Niederdruckgradienten - Hochleistungsflüssigkeitschromatografie mit einem Verdampfungs - Lichtstreuendetektors.

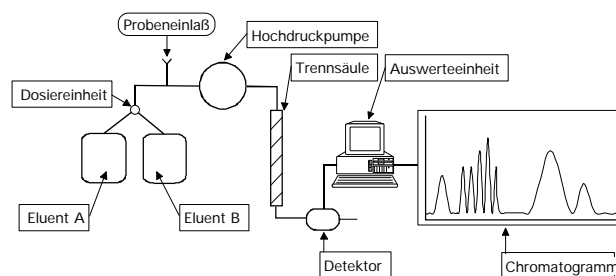


Abb. 14: Schematischer Aufbau der HPLC, Fa Sykam

Um Chromatogramme, die mit Geräten und / oder Säulen unterschiedlicher Hersteller erstellt worden sind, miteinander vergleichen zu können, wird der Kapazitätsfaktor k' angegeben. Er ist definiert als der Quotient aus der Nettoretentionszeit und Totzeit. Als Nettoretentionszeit bezeichnet man die Differenz zwischen Bruttoretentionszeit und Totzeit. Die Totzeit ist die mittlere Wanderungszeit einer Inertkomponente, die in alle Poren eindringen kann.

$$k' = \frac{t_B - t_T}{t_T} \quad (\text{Gl.11})$$

mit:

k' : Kapazitätsfaktor

t_B : Bruttoretentionszeit (in min)

t_T : Totzeit (in min)

4.4.2.2 Analyse des Reinigers und der Reinigungsbäder mit der HPLC

Zur Charakterisierung des Reinigers sind zunächst hochreine Tenside (Polyoxethylate, Fa. Sigma, Qualität GC-rein 99,5%) unter den unten angegebenen Bedingungen analysiert worden, um die unbekannten Tenside, die der Reiniger enthält, näher zu charakterisieren. Zur Quantifizierung der sich im Reiniger befindlichen Tenside muss für jede Säule eine Eichkurve erstellt werden (Abbildung 15). Die Eichkurve entspricht der quadratischen Gleichung. Auch bei Kibbey findet man eine Eichkurve entsprechend einer quadratischen Gleichung [79]. Dazu sind die einzelnen Konzentrationen jeweils vier Mal gemessen und daraus der Mittelwert gebildet worden. Der Empfindlichkeitsbereich des Detektors ist dabei so eingestellt worden, dass alle für die industrielle Reinigung interessanten Bereiche (Reinigerkonzentrationen (0.0wt% bis 5.0wt%) von einem Empfindlichkeitsbereich gemessen werden können. Der Empfindlichkeitsbereich wird dabei vollständig ausgenutzt. Die Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte können dabei in drei Bereiche eingeteilt werden. Im unteren Detektionsbereich bis zu einer Reinigerkonzentration von 1.0wt% liegt die Standardabweichung bei 8%, zwischen 1.0wt% und 4.0wt% (mittlerer Detektionsbereich) liegt sie bei 2%, im oberen Detektionsbereich bei Werten bis 5wt% Reinigerkonzentration bei 1%. Tabelle 4 fasst die entsprechenden Bereiche zusammen:

Bereich Peakfläche	Antwort des Detektors in mV	Reinigerkonzentrationsbereich	Standardabweichung
0 - 150000	0 – 50	0.0wt% bis 1.0wt%	8%
150001 - 800000	51 – 800	1.0wt% bis 4.0wt%	2%
800001 - 1000000	801 - 1000	4.0wt% bis 5.0 wt%	1%

Tabelle 4: Standardabweichung in Abhängigkeit von der Peakfläche

4 Grundlagen der verwendeten Messmethoden und Geräte

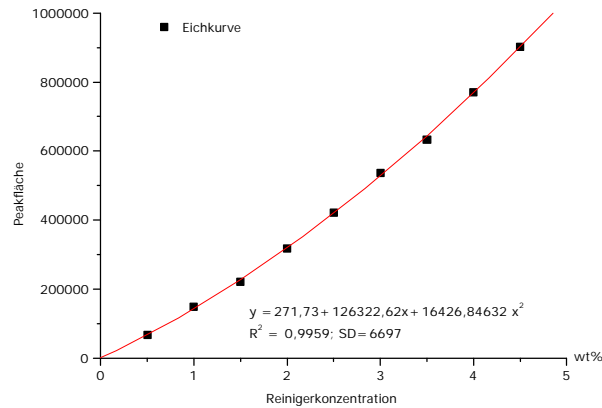


Abb. 15: Eichkurve zur Quantifizierung der Badproben

Anhand der Eichkurve können dann die jeweiligen mit Öl versetzten Reinigerverdünnungen quantifiziert werden.

Alle Chromatogramme werden mit einem Niederdruckgradientengerät der Fa. Sykam, Gilching aufgenommen. Die Auswertung erfolgt über die dazugehörige Software Axxiom Pyramid 1.939. Die folgenden Tabellen 5 und 6 zeigen die Bedingungen der HPLC und den Gradientenverlauf mit der die Analysen durchgeführt wurden. Alle abweichenden Bedingungen und Gradientenprogramme sind im Anhang aufgeführt.

Parameter:	Bedingungen:
Säule:	250 mm x 4,6 mm ID RP-18 Lichrospher, 5µm, Fa. Merck
Detektor:	ELSD, Gain 9 T = 40° C, 2.5 bar Druckluft
Elutionsmittel	Eluent A: Wasser Eluent B: Methanol/THF (95/5 v/v)
Eingespritztes Volumen:	20 µl

Tabelle 5: Versuchsbedingungen HPLC

Gradientenprogramm:

Zeit [min]	Fluss [ml/min]	% A	% B
0	1	80	20
15	1	0	100
25	1	0	100
30	1	80	20

Tabelle 6: Gradientenverlauf HPLC

4.4.3 Gaschromatografie

Im Gegensatz zur HPLC ist bei der Gaschromatografie die fluide, mobile Phase ein Trägergas. Voraussetzung für die Trennung von Stoffgemischen ist, dass diese entweder bereits gasförmig vorliegen oder aber sich unzersetzt verdampfen lassen. Über die Temperatur wird Einfluss auf die Verweildauer der zu trennenden Komponenten auf der Säule genommen, da die Wandergeschwindigkeit der Stoffe exponentiell abhängig von der Erhöhung der Säulentemperatur ist. Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau des Gaschromatografens.

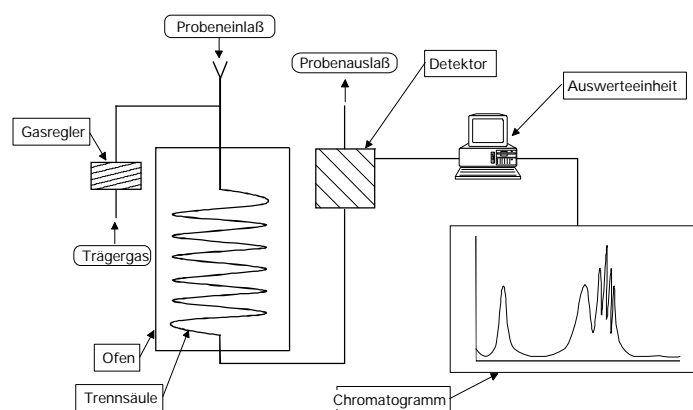


Abb. 16: Schematischer Aufbau des Gaschromatografens

4.4.3.1 Analyse der Tensidzusammensetzung des Reinigers

Mit Hilfe der Gaschromatografie kann die Zusammensetzung der Tensidkomponenten des Reinigers untersucht werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass man mit speziellen Säulen sehr feine Aufspaltungen nach Kohlenwasserstoffkettenlängen auch bei hoher Polydispersität erzielen kann. Damit können die technisch hergestellten Tensidkomponenten eines Reinigers näher bestimmt und somit Aussagen über die Zusammensetzung des Reinigers gemacht werden. Nachteil dieser Messmethode ist, dass Reinigungsbäder nicht ohne vorherige aufwendige Aufbereitung analysiert werden können.

Zur Charakterisierung des Reinigers sind zunächst verschiedene hochreine Polyethylenoxethylate (Fa. Sigma, Qualität GC-rein 99,5%) in Aceton (Fa. Merck, Qualität für die Spektroskopie) gelöst und deren Retentionszeit im Gaschromatografen unter den unten angegebenen Parametern bestimmt worden.

Anschließend ist die Molekularmasse der hochreinen Tenside gegen die Retentionszeit aufgetragen worden. Mit dieser Auftragung können die technischen Tenside bzw. der Reiniger charakterisiert werden, die unter denselben Bedingungen gaschromatografisch analysiert werden.

Alle Gaschromatogramme sind mit einem Gerät der Fa. Hewlett-Packard HP5890*2 aufgenommen.

Parameter:	Bedingungen:
Säule:	25m x 0.20 mm ID, Fused Silica, 0.2 µm Optima 5, Fa. Macherey & Nagel MN 6023/61
Injektortemperatur (Ausgang):	T = 350° C
Detektor:	FID Range 2 Att 4 Temperatur FID: T = 350° C Nachbeschleunigung Stickstoff
Trärgas:	Helium Säulenvordruck: 1.5 bar Splitströmung (Ausgang): 50ml/min
Eingespritztes Volumen:	1,0 µl

Tabelle 7: Bedingungen der gaschromatografischen Untersuchungen

Temperaturprogramm:

Zeit	Temperatur	Aufheizrate
0 - 2 Minuten	120° C	
2 – 32 Minuten	300° C	10° C/Minute

Tabelle 8: Temperaturprogramm für Gaschromatografie

4.5 Spektroskopische Messmethoden

4.5.1 Infrarotspektroskopische Messungen

Die im Reiniger enthaltenen Tenside und Builder adsorbieren wie in Kapitel 2 dargestellt auf der Metalloberfläche. In der Industrie sind schnelle, einfach durchzuführende Messmethoden gefragt, um die Adsorptionsschichten qualitativ und quantitativ auf der Metalloberfläche zu untersuchen und damit Aussagen darüber zu erhalten, wie "sauber" die Metalloberfläche ist.

4.5.1.1 Grundlagen der Infrarotschwingungsspektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie werden die einzelnen funktionellen Gruppen eines Moleküls bei einer bestimmten Frequenz ν angeregt. Vereinfacht lässt sich die Anregung einer funktionellen Gruppe an einem zweiatomigen Molekül beschreiben, das man mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschreiben kann [109]:

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Gl.12})$$

mit:

ν_{osc} : Schwingungsfrequenz des Oszillators

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduzierte Masse}$$

k = Kraftkonstante

4.5.1.2 Das Fourier-Transform-IR-Spektrometer

Alle Versuche wurden an einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer Vektor 22 der Fa. Bruker, Karlsruhe durchgeführt. Deshalb soll hier nur auf die Arbeitsweise dieses Spektrometers eingegangen werden.

Der schematische Aufbau des Fourier-Transform-Spektrometers ist in Abbildung 17 dargestellt [110].

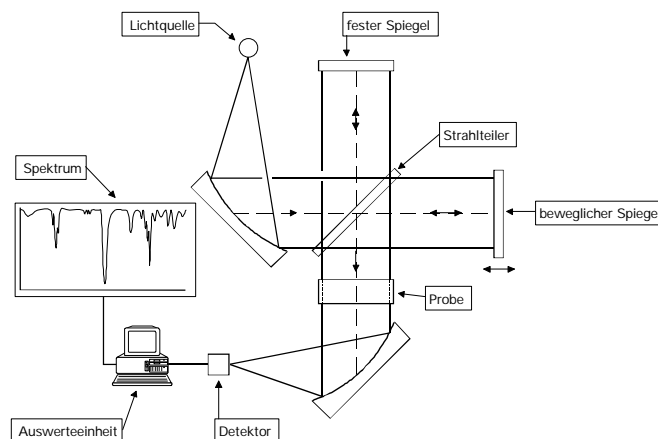


Abb. 17: Aufbau und Prinzip eines FT-IR-Spektrometers

Eine Lichtquelle sendet im mittleren Infrarot-Bereich (4000cm^{-1} bis 400cm^{-1}) Strahlung aus. Die Strahlung fällt auf einen halbdurchlässigen Spiegel, den Strahlteiler. Eine Hälfte der Strahlung wird vom Strahlteiler auf einen feststehenden Spiegel reflektiert, die andere Hälfte durchdringt den Strahlteiler und fällt auf einen beweglichen Spiegel. Beide Teilstrahlen treffen am Strahlteiler wieder zusammen und interferieren

dort, wobei ein Teil der Strahlung in Richtung der Lichtquelle verloren geht und der andere auf einen Detektor trifft. Hier wird die Intensität der auftreffenden Strahlung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, und man erhält das Interferogramm.

Der bewegliche Spiegel wird während der Messung mit einer konstanten Geschwindigkeit verschoben, so dass es zu einer Phasenverschiebung der beiden aufeinander-treffenden Teilstrahlen kommt. Für jede einzelne Welle erhält man im Interferogramm ein Sinussignal, dessen Amplitude von der Strahlungsintensität und deren Frequenz von der Wellenlänge und der Geschwindigkeit des beweglichen Spiegels abhängt. Mit Hilfe einer Fourier-Transformation lässt sich aus dem Interferogramm (Zeitdomäne) das Spektrum (Frequenzdomäne) errechnen.

Wird nun eine Probe in den Strahlengang gebracht, so werden bestimmte Wellenlängen der Strahlung durch Schwingungsanregung der Moleküle zu einem bestimmten Anteil absorbiert. Die von der Probe durchgelassene Strahlung wird wie oben beschrieben detektiert und anschließend über die Fourier-Transformation das IR - Spektrum der Probe errechnet.

Die IR-Spektroskopie bietet damit die Möglichkeit, bestimmte funktionellen Gruppen des Reinigers qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

4.5.1.3 Quantitative IR-Spektroskopie

Die Stärke einer Adsorption hängt von der Anzahl der absorbierten Moleküle ab. Man kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie quantitative Aussagen über die Konzentrationen eines Stoffes in einer Lösung oder einer Mischung machen.

Das Lambert-Beer-Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen adsorbiertem Licht und Stoffkonzentration [111].

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl.13})$$

mit:

E_{λ} : Extinktion

I_0 : maximal mögliche Peakhöhe

I : Peakhöhe

c : Konzentration

d : durchstrahlte Schichtdicke

ϵ : Extinktionskoeffizient (Stoffkonstante)

Anhand einer charakteristischen Adsorptionsbande wird die Konzentration c mit Hilfe der Extinktion bestimmt. Die Schichtdicke d ergibt sich aus der Länge der Küvette.

Die quantitative Bestimmung einer Probe mittels IR-Spektroskopie setzt eine empirische Eichkurve voraus. Man stellt einige Konzentrationen des zu bestimmenden Stoffes in einem Lösungsmittel her und trägt graphisch die resultierende Extinktion einer charakteristischen Adsorptionsbande gegen die Konzentration auf.

4.5.1.4 Quantitative Bestimmung des Reinigergehaltes bzw. Restölgehaltes auf Metallplättchen nach der Reinigung mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Der Reiniger- bzw. Ölgehalt auf der Metalloberfläche kann durch eine indirekte Messung bestimmt werden. Dazu werden die adsorbierten Reiniger- bzw. Ölanteile von der Metalloberfläche mit Tetrachlorethen abgereinigt. Die in Tetrachlorethen gelösten Reiniger- bzw. Ölmoleküle besitzen im Gegensatz zu diesem C-H - Molekülfragmente, die in einem Wellenzahlenbereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} symmetrische bzw. asymmetrische Valenzschwingungen zeigen. Diese werden in Absorption aufgenommen und mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes quantifiziert.

Um den Reiniger- und Restölgehalt gleichzeitig zu bestimmen, werden jeweils 40 Metallplättchen mit einer Lösung aus 2ml Öl und 9.8ml Petrolether (Fa. Merck, Qualität für die Spektroskopie, Siedebereich 40 - 60°C) überschichtet und der Petrolether in einem entsprechenden Ofen wieder verdampft, so dass sich das Öl gleichmäßig auf den Metallplättchen verteilt. Anschließend werden die 40 Metallplättchen mit jeweils 10ml verschiedener Reinigerverdünnungen überschichtet. Zur Bestimmung der adsorbierten Reinigermenge auf der Metalloberfläche werden jeweils nur 40 Metallplätt-

chen mit 10ml Reiniger der jeweiligen Konzentration überschichtet. Jede Reinigerkonzentration bzw. Reiniger / Öl - Konzentration wird vier Mal angesetzt und die Proben unter vier verschiedenen Bedingungen gereinigt.

Bedingung	Behandlung
1	25° C, stehen lassen
2	25° C, in Intervallen Ultraschall aussetzen
3	70° C, stehen lassen
4	70° C, in Intervallen Ultraschall aussetzen

Tabelle 9: Reinigungsbedingungen

Um eine Gleichgewichtseinstellung des Systems zu gewährleisten werden, lässt man die Reinigerlösungen eine Woche stehen, dekantiert die Lösungen ab und trocknet die Metallplättchen unter Reinraumbedingungen in einer Laminarflow-Bank. Von 40 werden 20 Metallplättchen anschließend in einem verschraubbaren Reagenzglas mit 5ml Tetrafluorethen (Fa. Merck, Qualität für die Spektroskopie), welches zuvor über Nacht über $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ getrocknet wurde, überschichtet und 10 Minuten mit Ultraschall behandelt, um ein möglichst vollständiges Ablösen der auf der Oberfläche verbliebenen Reiniger- und Ölreste zu gewährleisten.

Die so erhaltenen Proben werden in einer 1cm dicken Quarzküvette mit einem FT-IR-Spektrometer Vektor 22 der Firma Bruker vermessen und die Spektren anschließend quantitativ ausgewertet.

4.5.2 Fluoreszenzspektroskopische Messungen

Wie im voran gegangenen Kapitel beschrieben, muss zur quantitativen Auswertung der Adsorptionsschichten auf der Metalloberfläche mit der IR-Spektroskopie mit organischen, halogenhaltigen Lösungsmitteln gearbeitet werden. Das Arbeiten mit solchen Lösungsmitteln ist in der Industrie, auch bei Verwendung kleinster Mengen, mit strengen Auflagen verbunden, die sehr kostenintensiv sind. Zudem sind bei diesem Verfahren relativ viele Verfahrensschritte notwendig. Um schneller, einfacher und

Kosten günstiger arbeiten zu können, ist nach einem weiteren Verfahren gesucht worden, das eine Untersuchung mit wässrigen Medien zulässt.

Die Fluoreszenzspektroskopie ist ein Messverfahren, bei dem Messungen in wässrigen Systemen durchgeführt werden können. Zudem können bei diesem Messverfahren bereits sehr kleine Mengen Substanz nachgewiesen werden. So können mit einer laser-induzierten Fluoreszenz heute bereits noch Mengen von 10^{-15} g nachgewiesen werden.

4.5.2.1 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Absorption von sichtbarem Licht oder ultraviolettem Licht kann ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben werden. Durch Wechselwirkung mit den umgebenden Molekülen kann das angeregte Moleküle Schwingungsenergie verlieren. Deshalb wird es sehr schnell strahlungslos in den elektronisch angeregten Schwingungsgrundzustand übergehen. Die Wechselwirkungen mit den umgebenden Molekülen erlauben aber nicht den Abbau der elektronischen Anregungsenergie. Das angeregte Molekül kann nur dann in den elektronischen Grundzustand gelangen, wenn Strahlung emittiert wird. Diese Strahlung wird Fluoreszenz genannt. Sie tritt nur so lange auf, wie die Moleküle durch Lichtadsorption angeregt werden. Die Struktur des Fluoreszenzspektrums wird durch die Lage des Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands bestimmt. Die bei der Fluoreszenz abgestrahlte Energie ist wegen des strahlungslosen Energieverlustes im elektronisch angeregten Zustand kleiner als die bei der Absorption aufgenommene Energie. Das Fluoreszenzspektrum ist deshalb gegenüber dem Absorptionsspektrum zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben [112].

4.5.2.2 Fluoreszenzspektroskopisches Messverfahren

Der schematische Aufbau und das Messprinzip des Fluoreszenzspektrometers ist in Abbildung 18 dargestellt [113].

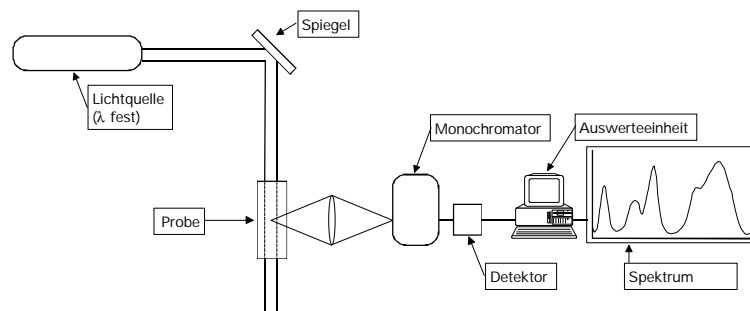


Abb. 18: Schematischer Aufbau des Fluoreszenzspektrometers

Um das Spektrum einer Probe aufzuzeichnen, wird die Anregung mit einer Xenon - Lampe mit einer festen gewählten Wellenlänge vorgenommen und das emittierte Licht über einen Monochromator spektral zerlegt. Die Signale werden mit einem Photomultiplier detektiert und über einen Analog / Digital - Wandler und der entsprechenden Software ausgewertet. Alle Messungen wurden mit einem Luminieszenzspektrometer LS 50B der Fa. Perkin Elmer in 1 cm Quarzküvetten aufgenommen. Die Auswertung erfolgte durch die dazugehörige Software FL Winlab.

4.5.2.3 Überprüfung der Reinigungsqualität der Metalloberfläche mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie wird die Reinigungsqualität der Metalloberfläche untersucht. Dabei steht im Vordergrund, ein Messverfahren zu entwickeln, das eine spätere industrielle Kontrolle des Reinigungsprozesses ermöglicht.

4 Grundlagen der verwendeten Messmethoden und Geräte

Da weder die sich auf der Metalloberfläche befindlichen Verunreinigungen noch der Metallreiniger Stoffe enthält, die im UV / VIS - Bereich Fluoreszenzerscheinungen erzeugen, muss dem Metallreiniger ein Tracer zugegeben werden, der auch noch in sehr großer Verdünnung detektierbar und somit im UV / VIS - Bereich mit einem Fluoreszenzspektrometer im Spülbad noch nachweisbar ist. Ist kein Tracer mehr nachweisbar, so kann man davon ausgehen, dass auch die Verunreinigungen und die Reinigerreste auf der Metalloberfläche nur noch in einem geringen Umfang auf der Metalloberfläche sind. Dies stellt hohe Anforderungen an die Tracersubstanz. Unter Berücksichtigung der vorgegebenen und erläuterten Rahmenbedingungen des komplexen Mehrkomponentensystems muss der Tracer folgende Bedingungen erfüllen: Er muss wasserlöslich sein und im leicht alkalischen Milieu eine starke Fluoreszenzerscheinung im UV / VIS - Bereich zeigen sowie auf der Metalloberfläche in Verbindung mit der Reinigerlösung gut haften. Darüber hinaus muss er preisgünstig sein.

In Voruntersuchungen wurden die in Tabelle 10 aufgelisteten Farbstoffe als Tracer untersucht.

Farbstoff	Chemische Formel	Molmasse	Fluoreszenzwellenlänge
Rhodamin B	$C_{28}H_{31}N_2O_3^+ Cl^-$	479,02	sehr geringe Fluoreszenzintensität, da schlecht wasserlöslich
Rhodamin 6G	$C_{28}H_{30}N_2O_3 \bullet HCl$	479,02	550
Rhodanilblau	Komplex aus Nilblau und Rhodamin B	932,87	552
Acridinorange	$C_{17}H_{19}N_3$	265,75	560
1,8 ANS - NH_4^+ 8-Anilinonaphthalin-1-sulfonsäure-Ammoniumsalz	$C_{16}H_{16}N_2O_3S$	316,38	480
Eosin	$C_{20}H_6Br_4NO_2O_5$	691,91	580
Fluorescein	$C_{20}H_{12}O_5Na$	332,32	530

Tabelle 10: untersuchte Farbstoffe

Von den untersuchten Stoffen konnten Rhodamin B und Rhodanilblau nicht mehr für weitere Untersuchungen herangezogen werden, da ihre Wasserlöslichkeit zu gering ist. Fluorescein, 1,8 ANS – NH_4^+ und Eosin haften schlechter an Metalloberflächen als Rhodamin 6G und Acridinorange und sind bereits nach wenigen Spülgängen nicht mehr nachweisbar. Bei der Erstellung der Eichkurve zeigt sich, dass Acridinorange im zu untersuchenden Konzentrationsbereich keine Linearität aufweist und damit für

weitere Untersuchungen ebenfalls ungeeignet ist, da gemessene Intensitäten nicht eindeutig zugeordnet werden können. Damit erweist sich Rhodamin 6G als die von den untersuchten Substanzen geeignetste Tracersubstanz. Abbildung 19 zeigt die Strukturformel von Rhodamin 6G.

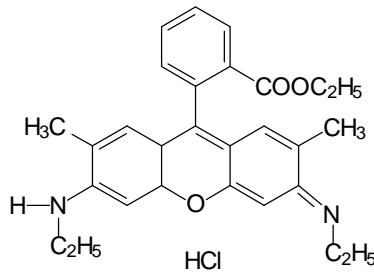


Abb. 19: Strukturformel Rhodamin 6G

Die Untersuchungen zeigen, dass bei einer 10^{-6} prozentigen wässrigen Lösung Rhodamin 6G nachgewiesen werden kann. Dies entspricht einer $1\mu\text{g/ml}$ oder 1ppm.

Da der Farbstoff, der dem Reiniger zugegeben wird, genauso wie der Reiniger und eventuelle Ölreste an der Metalloberfläche haftet, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessene Menge Tracer zur adsorbierten Reinigerkonzentration proportional ist. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Reinigungsqualität der Oberfläche ziehen.

Zur Probenvorbereitung wird der Reiniger mit 0,01% Tracersubstanz versetzt. Anschließend werden aus diesem Reiniger-Tracer-Konzentrat verschiedene Reiniger-Verdünnungen im Bereich zwischen 0.5wt% und 4.5wt% hergestellt. Die Plättchen werden wie in Kapitel 4.5.1.3 beschrieben behandelt.

Im Anschluss an die Trocknung werden die Teile nicht mit Tetrachlorethen gereinigt, sondern 20 Metallplättchen mit 10ml bidestilliertem Wasser überschichtet und dieses im Anschluß mit dem Fluoreszenzspektrometer LS 50B der Fa. Perkin Elmer und der dazugehörigen Software vermessen und quantifiziert.

4.6 Azeotrope Destillation

Kommerzielle Metallreiniger, die in der industriellen Fertigung eingesetzt werden, enthalten neben Tensiden und Builder eine erhebliche Menge Wasser. Um diese Wassermenge zu bestimmen, wird eine azeotrope Trocknung durchgeführt. Einer zuvor in einem Rundkolben ausgewogenen Menge Reiniger wird Toluol im Verhältnis 1:9 zugesetzt. Toluol bildet mit Wasser ein azeotropes Gemisch der Zusammensetzung 20% Wasser / 80% Toluol, das bei 84,1°C siedet. Die Lösung aus Reiniger und Toluol wird sehr vorsichtig und langsam erwärmt und das entstehende azeotrope Gemisch über einen Wasserabscheider von dem zu trocknenden Reiniger abgetrennt. Anschließend lässt man das Gemisch über Nacht bis zur vollständigen Phasenseparation stehen. Die Destillation wird so lange durchgeführt, bis der zu trocknende Reiniger kein Wasser mehr enthält und die Siedetemperatur des Destillats auf 110°C (Siedetemperatur Toluol) steigt. Das überschüssige Toluol wird fast vollständig abdestilliert, das restliche Toluol unter Vakuum entfernt. Das getrocknete Reinigerkonzentrat wird ausgewogen und die verbleibende Menge über eine Differenzwägung bestimmt. Nach der Phasenseparation des Toluol-Wasser Gemischs werden beide Phasen eingengt und mit HPLC die Menge an Tensid und Builder bestimmt, die bei der azeotropen Destillation in das Destillat mit übergegangen ist. Dabei liegen die mitgeschleppten Mengen unterhalb der Nachweisgrenze einer HPLC mit einem Verdampfungs - Lichtstreuendetektors.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

5.1 Analyse und Charakterisierung des ausgewählten Reinigers

Die genaue chemische Zusammensetzung eines Reinigers ist in den meisten Fällen unbekannt, sie unterliegt dem Betriebsgeheimnis der jeweiligen Hersteller. Die von den Herstellern zum Teil zur Verfügung gestellten Rahmenrezepturen geben eine ungefähre Zusammensetzung der meisten Inhaltsstoffe wieder.

Für eine quantitative Analyse des Reinigungsbades bzw. der auf der Oberfläche verbleibenden Reiniger- und Ölrückstände sollte die Zusammensetzung des Reinigers so genau wie möglich bekannt sein. Dabei ist berücksichtigt worden, dass nur solche Analysemethoden angewendet werden, die auch in der Industrie in einem vertretbaren Rahmen zur Prozesskontrolle angewendet werden können.

5.1.1 Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration

Wie bereits in Kapitel 2 ausgeführt, gibt die kritische Micellbildungskonzentration (cmc) die Konzentration des Reinigers an, bei der das Öl solubilisiert werden kann. Die kritische Micellbildungskonzentration des Reinigers gibt damit die Reinigerkonzentration eines Reinigungsbades an, der nicht unterschritten werden darf, um die Abreinigung der ölhaltigen Verunreinigungen zu gewährleisten. Darüber hinaus können mit solchen Messungen bei einzelnen Tensiden Aussagen über die Kohlenwasserstoffkettenlängen gemacht werden. Da jedes Tensid und jede Tensidmischung eine eigene kritische Micellbildungskonzentration hat, werden zunächst die einzelnen Tenside des Reinigers untersucht, bei denen es sich um nichtionische Tenside der Alkyloxethylatklasse handelt. Abbildung 20 zeigt den Verlauf der Oberflächenspannungsniedrigung der im Reiniger enthaltenen einzelnen Tenside.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

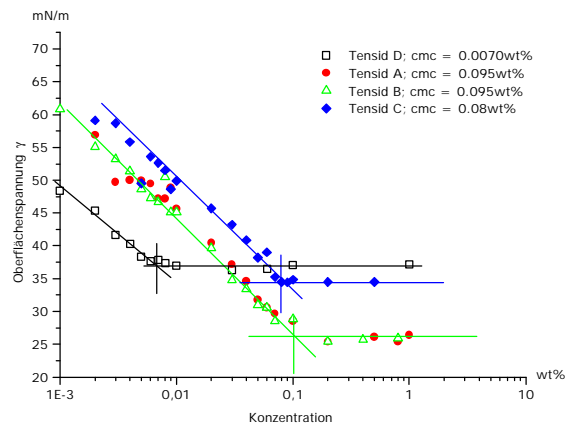


Abb. 20: Bestimmung der cmc der im Reiniger enthaltenen Tenside

Die dabei ermittelten kritischen Micellkonzentrationen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Substanz	cmc [wt%]
Tensid A	0.095
Tensid B	0.095
Tensid C	0.08
Tensid D	0.007

Tabelle 11: Kritische Micellbildungskonzentration der einzelnen Tenside des untersuchten Reinigers

Wie in der Literatur beschrieben, lassen sich mit der Lage der kritischen Micellbildungskonzentrationen der einzelnen Tenside Aussagen über die Länge der Kohlenwasserstoffketten der Tenside machen. Die Tenside A, B und C haben fast identische cmc - Werte. Daraus folgt, dass die Kohlenwasserstoff - Ketten dieser Tenside alle eine ähnliche Homologenverteilung haben. Diese ist im Vergleich zu Tensid D kürzer. Tensid D hat eine wesentlich längere KW-Kettenlänge, da der cmc - Wert um den Faktor 10 kleiner ist. Die absolute Oberflächenspannungserniedrigung lässt einen Rückschluss auf die Oxethylatkettenlänge der Tenside zu. Für die Tenside A und B wird eine absolute Oberflächenspannungserniedrigung von 25 mN/m, bei den Tensiden C und D von ca. 35 mN/m erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass die Tenside A und B im Mittel kürzere Ethoxyketten haben als die Tenside C und D.

Abbildung 21 zeigt den Verlauf der Oberflächenspannung der Tensidmischung bzw. des Reinigers.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

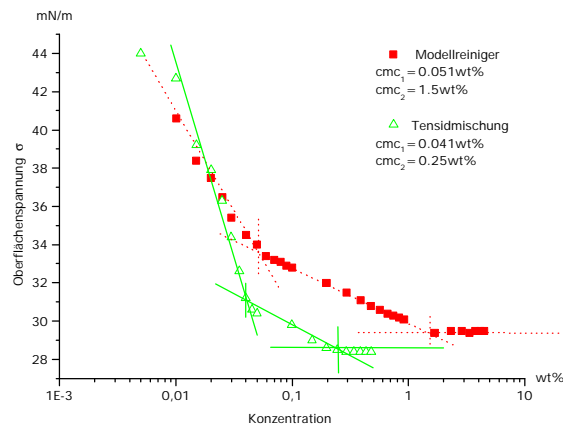


Abb. 21: Bestimmung der cmc der im Reiniger enthaltenen Tensidmischung bzw. des Reinigers

In der folgenden Tabelle sind die cmc – Werte zusammengefasst.

Substanz	cmc [wt%]
Tensidmischung	cmc ₁ = 0.04; cmc ₂ = 0.25
Reiniger	cmc ₁ = 0.05; cmc ₂ = 1.5 unter Berücksichtigung des Wasseranteils des Reinigers ergeben sich folgende cmc-Werte: cmc ₁ = 0.025; cmc ₂ = 0.735

Tabelle 12: Kritische Micellbildungskonzentration der Tensidmischung und des Reinigers.

Ermittelt man die kritische Micellkonzentration der Tensidmischung sowie des gesamten Reinigers wie sie der Hersteller verwendet, so können zwei kritische Micellbildungskonzentrationen gemessen werden. Im Vergleich zu den beiden kritischen Micellkonzentrationen der Tensidmischung vergrößert sich die zweite kritische Micellkonzentration um den Faktor 3 auf 0.735wt%, während die erste kritische Micellkonzentration sich fast um die Hälfte reduziert. Der Reiniger unterscheidet sich von der Tensidmischung dadurch, dass im Reiniger zur Tensidmischung noch zusätzlich Korrosionsschutzkomponenten (Alkanolamine und Fettsäuren) enthalten sind. Offensichtlich wird die zweite Micellbildungskonzentration durch die Zugabe der weiteren Komponenten des Reinigers verzögert, die erste bildet sich dagegen bereits bei etwas niedrigeren Konzentrationen aus.

Das Messen einer zweiten kritischen Micellbildungskonzentration gibt einen Hinweis auf die Ausbildung einer zweiten Micellaggregation. Die Bildung einer zweiten Micellaggregation neben der Kugelmicelle kann wie folgt erklärt werden. Bei einer Kugelmicelle wird der Micellradius hauptsächlich durch die Länge der hydrophoben Ketten des Tensides bestimmt. Mit steigender Kettenlänge kann der Radius so stark anwachsen, dass ein Übergang zu anisometrischen Aggregaten wie Stäbchen oder Scheibchenmicelle möglich ist. Genaue Aussagen zur Micellstruktur kann man durch Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung, rheologische Messungen oder durch die Gefrierbruchtechnik im Elektronenmikroskop gewinnen. Da keine der Messmethoden zur Verfügung stand, kann nur die Vermutung aufgestellt werden kann, dass bei der Mischung der Tenside A, B, C und D mit steigender Tensidkonzentration anisometrische Aggregate ausgebildet werden. Ausschlaggebend für die zweite Micellbildungskonzentration ist offenbar die Zusammensetzung der Tenside, da sich durch die Zugabe des Builders die beiden kritischen Micellbildungskonzentrationen verschieben. Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass Stäbchen- und Scheibchenmicellen auf Grund ihrer Geometrie eine wesentlich größere Menge Kohlenwasserstoffe solubilisieren können als Kugelmicellen. Für die industrielle Reinigung bedeutet dies, dass bei Badkonzentrationen oberhalb der zweiten kritischen Micellbildungskonzentration erheblich größere Ölmengen abgereinigt und solubilisiert werden können als bei niedrigeren Konzentrationen, da das Volumen einer Stäbchen- bzw. Scheibchenmicellen größer ist als das einer Kugelmicelle.

5.1.2 Bestimmung des Wassergehaltes

Reiniger enthalten eine erhebliche Menge Wasser. Das enthaltene Wasser hat vor allem die Funktion der Erniedrigung der Viskosität. Sowohl die im Reiniger enthaltenen Tenside als auch die Korrosionsschutzzusätze haben eine etwa vierzigfach höhere Viskosität als Wasser. Durch Zugabe von Wasser wird die Viskosität stark erniedrigt. Dies ist notwendig, um die Reiniger in der industriellen Fertigung durch Pumpen zudosieren zu können.

Der Wasseranteil wurde mit einer azeotropen Destillation mit Toluol als "Wasserschlepper" mit 49.8wt% bestimmt.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass eine weitere Möglichkeit der Bestimmung des Wasseranteils die Gefriertrocknung ist. Diese war aber auf Grund fehlender apparativer Möglichkeiten nicht durchführbar.

5.1.3 Chromatografische Analyse und Charakterisierung des Reinigers

Nach Aussagen des Herstellers besteht der untersuchte Reiniger aus Wasser, Alkanolaminen, Fettsäuren und verschiedenen nichtionischen Tensiden auf Fettoxethylatbasis, deren Oxethylatkettenlängen bekannt ist. Der Wasseranteil ist durch azeotrope Destillation auf 49.8wt% bestimmt worden. Mit der HPLC soll nun eine Trennmethode entwickelt werden, welche die im Reiniger enthaltenen Substanzen voneinander trennt. Die darin enthaltenen Tenside sollen quantifiziert werden können. Wie bereits in Kapitel 4.4.2.2 erläutert, können mit der RP - HPLC wässrige Proben ohne weitere Probenvorbereitung direkt analysiert werden. Das bedeutet, dass die Tenside hauptsächlich nach ihren apolaren Anteilen, also nach der Länge der Kohlenwasserstoffketten getrennt werden.

Ziel ist es, die Tenside möglichst vollständig nach ihrer Kohlenwasserstoffkettenlänge aufzutrennen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Kohlenwasserstoffketten der Tenside, die in Reinigerformulierungen eingesetzt werden, eine Kettenlänge von sechs bis sechzehn Kohlenstoffatomen haben. Gleichzeitig aber sollen die polaren Korrosionsschutzkomponenten mit erfasst werden. Deshalb ist zunächst mit einer sogenannten RP8 - Säule gearbeitet worden (RP8 = reversed-phase Säule, die Zahl gibt die Zahl der Kohlenwasserstoffe der auf dem Silicagel chemisch fixierten Alkylkettenlänge an), die auf Grund der relativ kurzen Alkylketten weniger apolar ist als Säulen mit längeren Alkylketten. Zur Ermittlung der Trennkapazität der RP8 - Säule sind zunächst einige hochreine nichtionische Tenside, deren Zusammensetzung genau bekannt war (Fa. Aldrich, Qualität GC-rein), als Standardsubstanzen untersucht worden. Wie allerdings in Abbildung 22 und 23 zu erkennen ist, werden Kohlenwasserstoffketten bis zu einer Kettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen (C10) getrennt. Ist die Kohlenwas-

serstoffkettenlänge größer als C10, so erfolgt keine Trennung mehr. Auch durch Variation des Gradienten oder Veränderungen der Polarität der Eluenten kann keine Trennung erreicht werden.

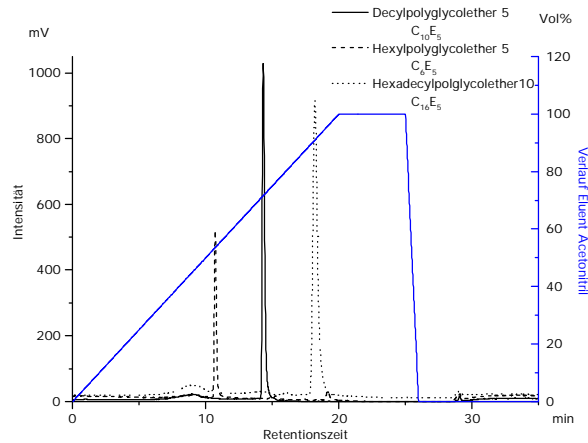


Abb. 22: Chromatogramme der Tenside C₆E₅, C₁₀E₅, C₁₆E₁₀ (Fa. Aldrich)
mit R8 - Säule, Gradientenprogramm 1 (siehe Anhang)

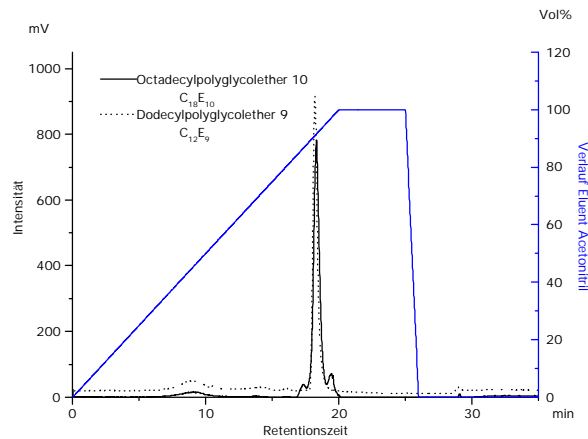


Abb. 23: Chromatogramme der Tenside C₁₂E₉, C₁₈E₁₀ (Fa. Aldrich)
mit R8 - Säule, Gradientenprogramm 1 (siehe Anhang)

Eine bessere Trennung der Alkylketten ist folglich nur durch eine höhere Apolarität der stationären Phase zu erreichen. Statt der bisher verwendeten RP8 - Säule ist nun eine RP18 - Säule eingesetzt worden.

Abbildung 24 zeigt die Chromatogramme der Tenside C_6E_5 , $C_{10}E_5$, $C_{14}E_7$, sowie $C_{16}E_{10}$ (Fa. Aldrich). Um eine deutlichere Trennung zu erreichen, ist hier mit einem Stufengradienten gearbeitet worden (Gradientenprogramm 2 (siehe Anhang)).

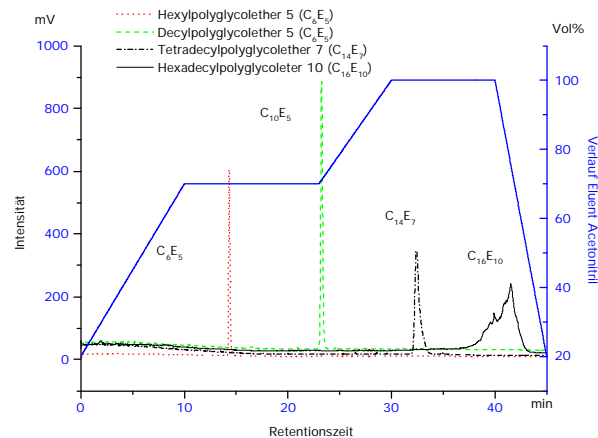


Abb. 24: Chromatogramme der Tenside C_6E_5 , $C_{10}E_5$, $C_{14}E_7$, $C_{16}E_{10}$ (Fa. Aldrich)
mit RP18 - Säule Gradientenprogramm 2 (siehe Anhang)

Das Chromatogramm zeigt, dass kürzere Kohlenwasserstoffketten bis zu einer Kettenlänge von 10 Kohlenstoffen bereits bei einer Mischung von 70% Acetonitril und 30% Wasser eluieren. Längere Kohlenwasserstoffketten eluieren erst bei 100% Acetonitril. Damit steht eine chromatografische Methode zur Verfügung, welche die Kohlenwasserstoffketten bis zu einer Länge C16 trennt.

Mit diesem optimierten Trennverfahren werden technische, kommerziell erhältliche Tenside analysiert, deren mittlere Alkylkettenlänge mit C12-C14 angegeben ist. Die mittlere Oxethylatkettenlänge entspricht den im Reiniger enthaltenen Tensiden. Mit Hilfe dieser Chromatogramme kann eine Aussage über die im Reiniger enthaltenen Tenside A bis D gemacht werden. Abbildung 25 zeigt die Chromatogramme der kommerziellen Tenside $C_{12/14}E_5$ und $C_{12/14}E_7$, Abbildung 26 die Chromatogramme A bis D der im Reiniger enthaltenen Tenside.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

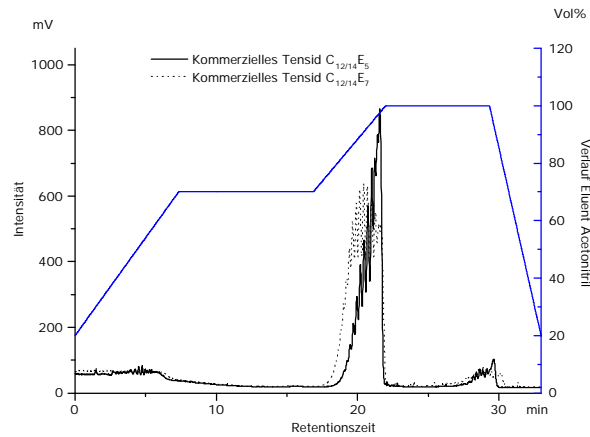


Abb. 25: Chromatogramm der kommerziellen Tenside C_{12/14}E₅ und C_{12/14}E₇
RP18 - Säule, Gradientenprogramm 2 (siehe Anhang)

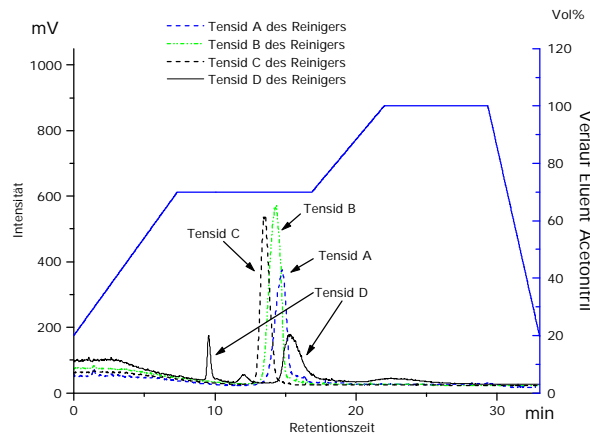


Abb. 26: Chromatogramme der Tenside A, B, C und D des Reinigers
RP18 - Säule, Gradientenprogramm 2 (siehe Anhang)

Vergleicht man beide Abbildungen miteinander, so sind diese technischen Tenside sehr unterschiedlich. Die Kohlenwasserstoffkettenlängen der Reinigertenside sind kürzer als die der beiden anderen kommerziellen Tenside. In Abbildung 25 ist eine Feinaufspaltung der Peaks zu erkennen, während diese in Abbildung 26 nicht vorhanden ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die Polydispersität der Kohlenwasserstoffketten der gegenübergestellten Tenside sehr unterschiedlich ist.

mum bei einer Kohlenstoffkettenlänge von 10-12 Kohlenstoffatomen liegt. Unter der Annahme, dass der Einfluss der Oxethylatkette des Standardtensides (Fa. Aldrich) bei der Trennung mit HPLC ähnlich der Oxethylatkettenlängenverteilung der im Reiniger enthaltenen Tenside ist, kann dieses Ergebnis durch die HPLC-Messungen bestätigt werden. Das entsprechende Vergleichstensid (Abbildung 27) hat eine wesentlich geringere Polydispersität, die Peaks können eindeutig zugeordnet werden. Dies erklärt auch den unterschiedlichen Verlauf der aufgenommenen HPLC - Chromatogramme. Bei den Tensiden, die im Reiniger enthalten sind, ist die Polydispersität so hoch, dass keine Auftrennung in eine Feinstruktur mit HPLC erfolgen kann. Bei den Tensiden mit geringerer Polydispersität kann eine Auftrennung mit der HPLC erfolgen, so dass man hier eine Feinaufspaltung im Chromatogramm sieht, die bei den Tensiden des Reinigers nur noch als Einhüllende erkennbar ist.

Das HPLC - Chromatogramm (Abbildung 26) zeigt weiterhin, dass die Tenside A, B, C und D eine ähnliche Alkylkettenlängenverteilung haben. Dies ist auch an den Kapazitätsfaktoren erkennbar, die keine signifikanten Unterschiede zeigen (Tabelle 12)

Tensid	Kapazitätsfaktor k'
C ₆ E ₅	3,4
C ₁₀ E ₅	5,6
C ₁₄ E ₇	12,4
C ₁₆ E ₁₀	14,6
Tensid A	5,8
Tensid B	5,6
Tensid C	5,2
Tensid D Peak 1	3,4
Tensid D Peak 2	6,0

Tabelle 13: Kapazitätsfaktoren der Standardtenside
und der Tenside des Reinigers

Eine Auftrennung der im Reiniger enthaltenen Tenside ist also nicht möglich. Somit kann keine quantitative und qualitative Einzelbestimmung der Tenside durchgeführt werden. Dies bestätigt das Chromatogramm des Reinigers (Abbildung 29).

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

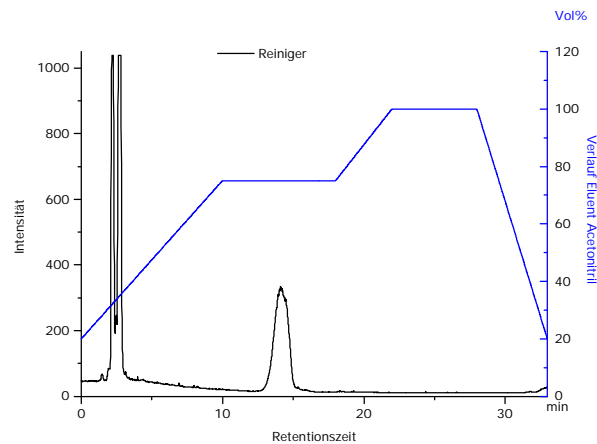


Abb. 29: Chromatogramm des Reinigers
RP18-Säule, Gradientenprogramm 2 (siehe Anhang)

Aus diesem Chromatogramm lässt sich außerdem erkennen, dass der Anteil an Tensid D in der Mischung so gering ist, dass der erste Peak bei 9,6 min nicht mehr detektierbar ist.

Zudem können durch diese Trennmethode die anderen Substanzen, die im Reiniger enthalten sind, nicht quantifiziert werden, da sie mit dem Totvolumen eluiert werden. Das bedeutet, dass eine komplette Auftrennung aller im Reiniger enthaltenen Stoffe in einem vertretbaren Rahmen, der anschließend in eine Fertigung übertragen werden kann, nicht möglich ist.

Um eventuell noch weitere Inhaltsstoffe des Reinigers zu quantifizieren, wurde nach weiteren Trennmethoden gesucht. Durch Ersetzen von Acetonitril durch ein Gemisch aus Methanol und Tetrahydrofuran ist es gelungen, neben den Tensiden eine weitere Verbindung zu trennen ($t_B = 6,5$ min), die zunächst aber noch identifiziert werden musste. Abbildung 30 zeigt das Chromatogramm des Reinigers in einer 2.5wt% Verdünnung. Diese Verdünnung liegt im mittleren Bereich des untersuchten Konzentrationsbereichs.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

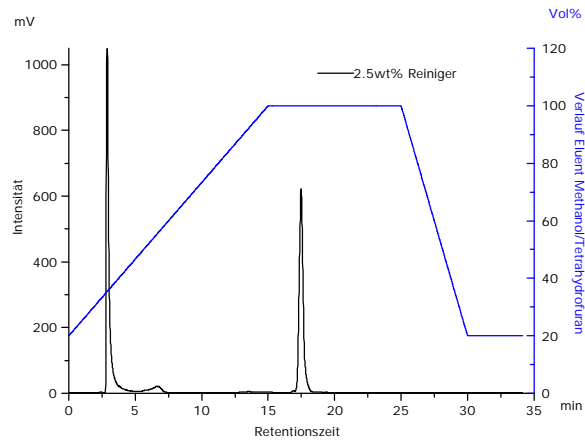


Abb. 30: Chromatogramm der 2.5 wt% wässrigen Reinigerlösung
RP18 - Säule, Standardgradientenprogramm

Zur Identifizierung des neu gefundenen Peaks werden zunächst die Einzelkomponenten des Reinigers chromatografiert. Dazu werden alle Substanzen des Reinigers eingespritzt mit Ausnahme der sich im Reiniger befindlichen Fettsäure, da diese nicht wasserlöslich ist. Dafür wird das entsprechende wasserlösliche Natriumsalz chromatografiert. Das Natriumsalz eluiert als einzige Substanz zu der Retentionszeit, bei der das Chromatogramm des Reinigers den zu identifizierenden Peak zeigt.

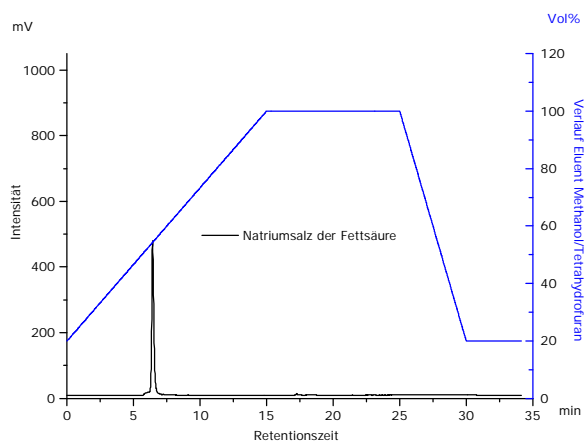
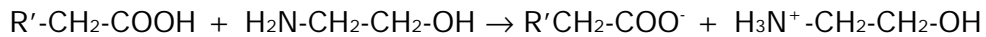


Abb. 31: Chromatogramm Natriumsalz der Fettsäure,
RP18 - Säule, Standardgradientenprogramm

Daraus lässt sich schließen, dass die Fettsäure mit den im Reinigern vorhandenen Stickstoffverbindungen (Mono- oder Triethanolamin) eine salzartige Verbindung, ein Ammoniumcarboxylat, bildet.

Um diese Vermutung zu stützen, werden die zwei möglichen Verbindungen gemischt und chromatografiert. Nur bei der Mischung Fettsäure und Monoethanolamin eluiert das Gemisch bei gleicher Retentionszeit wie der Reiniger. Auch der Peakverlauf (fronting) ist fast identisch. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Analyse des Reinigers der Peak bei $t = 6,5$ min dem Fettsäure / Monoethanolamingemisch zugeordnet werden kann, welches ein Salz gemäß Reaktionsgleichung 3 bildet.



Gleichung 3

In Abbildung 32 sind die Chromatogramme des Reinigers in der 2.5wt% Verdünnung und die wässrige Lösung der Fettsäure und des Monoethanolamins entsprechend ihrer Zusammensetzung in einer 2.5wt% Reinigerlösung zur Verdeutlichung übereinander gelegt.

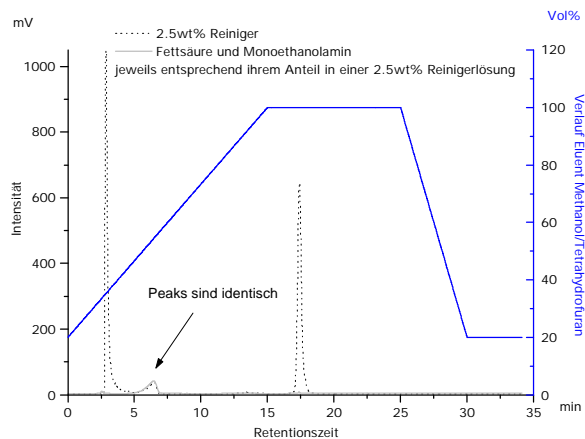


Abb. 32: Chromatogramm Mischung Monoethanolamin und Fettsäure entsprechend ihrer Anteile in einer 2.5wt% wässrigen Reinigerlösung im Vergleich zu einer 2.5wt% wässrigen Reinigerlösung, RP18 - Säule, Standardgradientenprogramm

Die nun gefundene Trennmethode ermöglicht es, den Tensidgehalt im Reiniger quantitativ zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung des Monoethanolamin / Fettsäu-

resalzes hat sich im Folgenden jedoch als schwierig erwiesen. Bei kleinen Reinigerkonzentrationen bis ca. 1.0wt% konnten keine Peaks gemessen werden, bei Konzentrationen höher 1.0wt% konnten Peaks aufgenommen werden. Waren die Reinigerkonzentrationen größer 3.3wt% ist es zu einem starken "leading" der Peaks gekommen, und die Retentionszeiten haben sich zu kürzeren Zeiten hin verschoben. Dieses Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass es unter den vorgegebenen Bedingungen (Methode, Säule) zu einer Übersättigung der Säule kommt. Da es sich bei der zu eluierenden Substanz um ein Salz einer organische Säure handelt, wird in der Regel der wässrige Eluent angesäuert, um die Übersättigung der Säule zu verhindern. In der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie werden dazu häufig zum Ansäuern anorganische Säuren verwendet. Diese können in diesem Fall wegen des verwendeten Verdampfungslichtstreuendetektors nicht eingesetzt werden, da Ionen wie Nitrate, Sulfate oder Chloride nicht verdampfbar sind und detektiert werden. Die meisten organischen Säuren weisen eine zu geringe Säurestärke auf. Die in solchen Fall in der Literatur vorgeschlagene Trifluoressigsäure (0,0001mol/l) modifizierte jedoch die Säule so, dass diese für die Analysen des Reinigers unbrauchbar geworden ist.

Fazit: Es ist mit der gefundenen Trennmethode möglich, die im Modellreiniger enthaltenen Tenside von den anderen Komponenten quantitativ zu trennen und als Gesamttensidkonzentration zu bestimmen. Im Umkehrphasenmodus können weder mit einer RP8 - noch mit einer RP18 - Säule die Korrosionsschutzkomponenten quantitativ bestimmt werden. Da es sich bei den Korrosionsschutzkomponenten um polare Substanzen handelt, eignet sich die NP - HPLC besser, setzt aber -wie in Kapitel 4 erörtert- eine Überführung der wässrigen Proben in eine organische Phase voraus. Ziel dieser Arbeit ist es aber, Mess- und Trennmethoden zu entwickeln, für die im Hinblick auf eine spätere Umsetzung in der Fertigung keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig ist. Deshalb ist dieser Ansatz in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt worden.

5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe einer azeotropen Destillation ist festgestellt worden, dass der hier untersuchte und in der Fertigung eingesetzte Reiniger mit 49.8wt% fast zur Hälfte aus Wasser besteht. Die vier im Reiniger enthaltenen Tenside sind nach Herstellerangaben nichtionische Tenside auf Fettalkoholoxethylatbasis mit mittleren Oxethylatkettenlängen von $n = 5, 7, 10$ bzw. 11. Die gefundenen kritischen Micellbildungskonzentrationen der Einzeltenside bestätigen die Herstellerangaben, da sie im Bereich der Werte liegen, die in der Literatur veröffentlicht worden sind. Die Ergebnisse der HPLC und der Gaschromatografie zeigen, dass die Alkylkettenverteilung der Tenside sehr polydispers ist. Die hohe Polydispersität und die fast identischen Alkylkettenlängen der einzelnen Tenside lassen keine Auftrennung in die einzelnen Tenside mit RP – HPLC zu. Die Gaschromatografie und unter Berücksichtigung einiger Näherungen auch die HPLC zeigen, dass die mittlere Alkylkettenlänge der Tenside zwischen 10 und 12 Kohlenstoffatomen liegt. Das Verhältnis der Tensidkomponenten zu den übrigen Komponenten des Reinigers ist ebenfalls mit HPLC bestimmt worden, da die Tensidmischung, wie sie im Reiniger verwendet wird, vom Hersteller freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Über die genauere Zusammensetzung ist aber Stillschweigen vereinbart worden.

Die im Reiniger enthaltene Tensidmischung zeigt zwei kritische Micellkonzentrationen. Die erste kritische Micellkonzentration liegt bei 0.04wt%, die zweite kritische Micellkonzentration bei 0.25wt%. Die zweite kritische Micellkonzentration im fertig abgemischten Reiniger wird um Faktor 6 größer, während die erste kritische Micellkonzentration praktisch konstant bleibt. Die zweite kritische Micellbildungskonzentration weist auf die Ausbildung einer zweiten Micellaggregation (Stäbchen- oder Scheibchenmicelle) hin, deren Oberflächenkrümmung kleiner ist als die der Kugelmicelle. Vorteil der zweiten Micellaggregation ist, wesentlich mehr Kohlenwasserstoff (Öl) zu solubilisieren als eine Kugelmicelle. Damit wird auch die „Reinigungskraft“ eines Reinigers größer.

5.2 Phasendiagramme des Teilsystems Wasser - Reiniger - Öl

Mischt man Wasser, Reiniger und Öl in beliebigen Mengen miteinander, so lösen sich die Komponenten nicht homogen miteinander, sondern bilden unterschiedliche Phasen aus. Phasendiagramme beschreiben die Ausbildung der verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von den Konzentrationen der jeweiligen Komponenten. Wie bereits in Kapitel 4.3 erörtert, wird nur der für die industrielle Reinigung interessante Bereich untersucht. Das bedeutet, dass die Reiniger- und die Ölkonzentration jeweils zwischen 0.0wt% und 5.0wt%, die Wasserkonzentration zwischen 95.0wt% und 100.0wt% variiert wird. Für eine optimale Reinigungswirkung soll nach Herstellerangaben der untersuchte Reiniger bei einer Badtemperatur von 70°C angewendet werden. Zudem wird üblicherweise den Reinigungsbädern zur Intensivierung der Reinigung mechanische Energie in Form von Ultraschall zugesetzt. Die Phasendiagramme sollen einen Überblick über das Phasenverhalten des für die industrielle Reinigung interessanten Phasengebietes geben. Dabei soll in diesem Kapitel untersucht werden, welchen Einfluss die Parameter Temperatur und Ultraschall, wie sie derzeit in der Industrie benutzt werden, auf das Phasenverhalten im obengenannten Konzentrationsbereich haben.

5.2.1 Veränderung des Phasendiagramms des Systems durch Temperatur

Zunächst soll die Veränderung der Phasenzusammensetzung bei Erhöhung der Temperatur untersucht werden. Bei sehr hohen Wasserkonzentrationen, sehr kleinen Reinigerkonzentrationen bzw. sehr kleinen Ölkonzentrationen wird darauf verzichtet, einen genauen Verlauf der Phasen zu verfolgen, da diese Grenzverkehre für die Technik nicht von Bedeutung sind.

Bei einer Temperatur von 25°C bildet sich fast über den gesamten Konzentrationsbereich ein Zweiphasengebiet aus. Die beiden Phasen bestehen aus einer klaren, isotropen Phase, über der eine Wasser-in-Öl - Emulsion (W/Ö - Emulsion) liegt. Der Volu-

menbruch der W/Ö - Emulsion nimmt proportional mit der Erhöhung der Ölkonzentration zu. Ist die Ölkonzentration größer als 3.5wt%, bildet sich neben der Emulsion und der isotropen Phase eine Ölphase aus. Abbildung 33 zeigt ausgehend von einem konstanten Reiniger/Wasser-Verhältnis von 7:193 das Phasenverhalten bei Zugabe von Öl. Die y - Achse zeigt den Volumenbruch an, den die jeweilige Phase einnimmt.

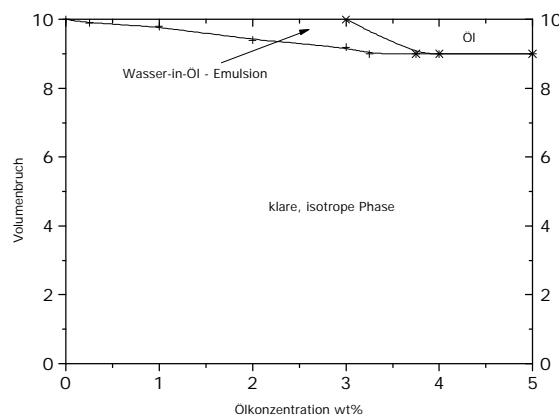


Abb. 33: Diagramm Volumenbruch – Ölkonzentration:
Reiniger - Wasser Konzentration 7:193 T = 25°C

Die klare, isotrope Phase nimmt mehr als 90% des Volumenbruchs ein. Die W/Ö - Emulsion nimmt nur einen Volumenbruch bis maximal 10% des Gesamtsystems ein. Die Größe des Volumenbruchs der Emulsion entspricht in etwa der zugegebenen Volumenmenge Öl. Ist die Ölkonzentration größer als 3.25wt%, so bildet sich oberhalb der Emulsion eine Ölphase aus. Die Reinigerkonzentration ist nun kleiner als 1.0wt%. Die Reinigerkonzentration ist zu gering, um weiteres Öl zu emulgieren. Emulsionen können unter anderem durch Tenside stabilisiert werden. Durch sie wird die Grenzflächenspannung zwischen Wasser- und Öltröpfchen erniedrigt, sie bilden viskose Grenzflächenfilme und sterische oder elektrische Barrieren aus. Dadurch entsteht eine Hemmschwelle gegen die Koaleszenz der dispergierten Teilchen. Es kommt zur Ausbildung einer im thermodynamisch metastabilen Emulsion. Wird die Reinigerkonzentration kleiner und damit auch die in ihr enthaltene Tensidkonzentration, so ist die Tensidkonzentration zu gering, um jedes Wassertröpfchen genügend Tensidmoleküle anzulagern zu können, damit die Emulsion stabilisiert werden kann. Die emulgierte

Phase trennt sich und es kommt zur Koagulation der Phasen. Verringert sich die Reinigerkonzentration weiter, führt der noch kleinere Anteil an grenzflächenaktiven Stoffen dazu, dass die Emulsion nicht mehr stabilisiert werden kann und die Mischungslücke Wasser-Öl entsteht.

Erhöht man die Temperatur auf 70° C, so erhält man das folgende Volumenbruchdiagramm:

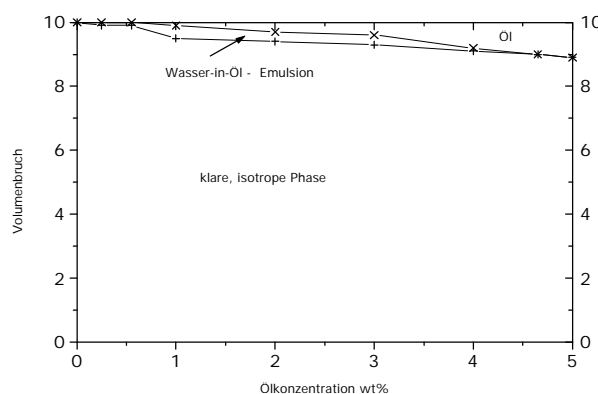


Abb. 34: Diagramm Volumenbruch – Ölkonzentration:
Reiniger – Wasser - Konzentration 7:193 T = 70° C

Vergleicht man Abbildung 33 und 34 miteinander, so ist der Volumenbruchanteil, der von der Emulsion bzw. von Emulsion und Ölphase eingenommen wird gleich. Die klare isotrope Phase nimmt auch bei T = 70° C 90% des Volumenbruchs ein. Abbildung 34 zeigt, dass das Dreiphasengebiet sich hier über einen wesentlich größeren Ölkonzentrationsbereich verläuft. Bereits bei einer Ölkonzentration von 0.7wt% Öl wird das Öl nicht mehr vollständig emulgiert, sondern es bildet sich über der Emulsion ein Ölfilm aus, der mit weiterer Ölzugabe immer mehr zunimmt. Umgerechnet auf die Reinigerkonzentration bedeutet dies, dass sich bereits bei einer Reinigerkonzentration kleiner 2.5wt% überhalb der Emulsion eine Ölphase ausbildet. Der Übergang zur Mischungslücke Wasser-Öl beginnt für T = 70° C bei 4.6wt% Öl.

Die Temperaturerhöhung bewirkt also, dass das System bereits geringere Ölkonzentrationen nicht mehr durch Emulsion stabilisieren kann und sich damit über der Emulsionsphase eine Ölphase ausbildet.

5.2.2 Veränderung des Phasendiagramms des Systems durch Ultraschall

Alle Proben, die für die Ermittlung der Phasendiagramme eingewogen worden sind, haben eine ähnliche Viskosität wie Wasser. Will man die Proben homogenisieren, so genügt ein dreiminütiges kräftiges Schütteln oder Rühren. Rührt man solche Mischungen über mehrere Stunden mit dem Magnetrührer, so erhält man statt der klaren, isotropen Phase eine Emulsion, wobei es sich in diesem Fall um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (Ö/W - Emulsion) handelt. Diese Phase erhält man auch, wenn man die Mischungen nicht mit dem Rüttler homogenisiert, sondern sie mit hohen Geschwindigkeiten (Ultraturax 3000 bis 10000 Umdrehungen pro Minute) rührt oder mit Ultraschall homogenisiert. Dies zeigt, dass zur Ausbildung einer Ö/W - Emulsion wesentlich mehr Energie aufgebracht werden muss als zur Ausbildung einer W/Ö - Emulsion.

Durch die höhere Energie, die in das System durch Ultraschall oder Ultraturax eingetragen wird, werden die Tröpfchen feiner verteilt als durch Rühren mit dem Magnetrührer oder durch Schütteln. Durch die kleineren Tröpfchen steigt die Summe der Grenzflächen und somit auch der Energie des Systems an. Damit nimmt aber die thermodynamische Stabilität des Systems ab. Dies zeigt sich auch, wenn man die Stabilität der Emulsionen über die Zeit verfolgt. Während die W/Ö - Emulsion auch nach 12 Monaten noch stabil ist, bricht die Ö/W - Wasser Emulsion bereits nach 3 Monaten.

Die beiden folgenden Diagramme zeigen die Stabilität der W/Ö - Emulsion bzw. der Ö/W - Emulsion über 12 Monate dar. Die Probe besteht aus 3.0wt% Öl, 1.45wt% Reiniger und 95.55wt% Wasser. Die W/Ö - Emulsion wurde durch kräftiges Schütteln mit dem Rüttler hergestellt, die Ö/W - Emulsion durch Ultraschall.

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern
in der Metall verarbeitenden Industrie

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

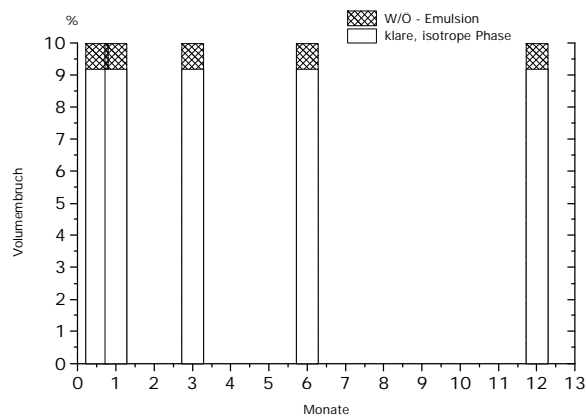


Abb. 35: Stabilität der W/Ö - Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit

Probe: 1.45wt% Reiniger, 3.0wt% Öl, 95.55wt% Wasser,
T = 25° C, Homogenisierung durch Schütteln mit Rüttler

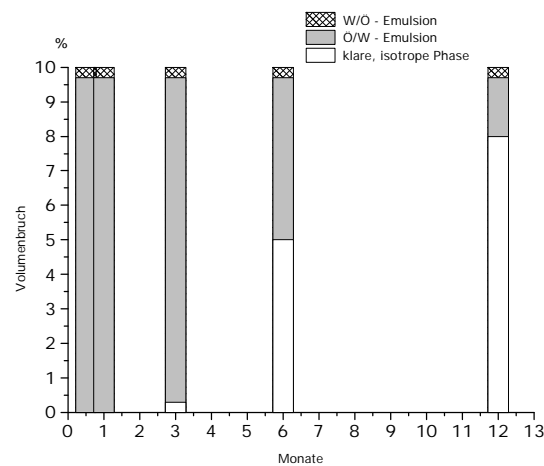


Abb. 36: Stabilität der Ö/W - Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit

Probe: 1.45wt% Reiniger, 3.0wt% Öl, 95.55wt% Wasser, T = 25° C,
Homogenisierung durch Ultraschall

Die Veränderung der Phasenzusammensetzung durch Ultraschall bei einem konstanten Reiniger-Wasser-Verhältnis von 7:193 bei kontinuierlicher Zugabe von Öl zeigt Abbildung 37.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

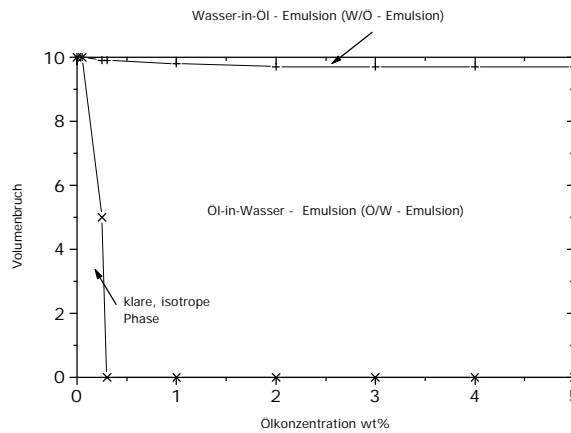


Abb. 37: Diagramm Volumenbruch – Ölkonzentration: Reiniger - Wasser - Konzentration 7:193;
 $T = 25^{\circ}\text{C}$, Homogenisierung durch Ultraschall

Der Schnitt durch dieses Phasendiagramm zeigt, dass sich zunächst bei kleinen Ölkonzentrationen unterhalb 0.25wt% das Zweiphasengebiet (klare, isotrope Phase / W/Ö – Emulsion) ausbildet. Dieses geht zwischen 0.25 und 0.3wt% in ein Dreiphasengebiet über, aus dem sich anschließend das Zweiphasengebiet W/Ö - Emulsion / Ö/W - Emulsion bildet. Im Vergleich zu den ersten beiden Volumenbruch - Diagrammen entspricht hier der Volumenbruch der W/Ö - Emulsion nicht mehr dem Volumen der zugegebenen Ölmenge. Der Volumenbruch beträgt hier nur 5% statt 10%. Das bedeutet, dass die andere Hälfte der zugegebenen Ölmenge in der Ö/W - Emulsion emulgiert ist.

5.2.3 Veränderung des Phasendiagramms des Systems durch Temperatur und Ultraschall

Die vergangenen beiden Kapitel haben gezeigt, dass die Ausbildung von Phasen in diesem Mehrkomponentensystem sowohl von der Temperatur als auch von der Art des Energieeintrages bei der Homogenisierung abhängig ist. In diesem Kapitel sollen nun die Änderungen in der Phasenzusammensetzung beschrieben werden, wenn das

System sowohl auf 70°C erhitzt wird als auch Ultraschall ausgesetzt ist. Diese Bedingungen entsprechen denen einer industriellen Teilereinigung.

Abbildung 38 zeigt das Volumenbruch - Ölkonzentration - Diagramm bei konstanter Reiniger – Konzentration von 7:193, $T = 70^{\circ}\text{C}$ und Homogenisierung durch Ultraschall.

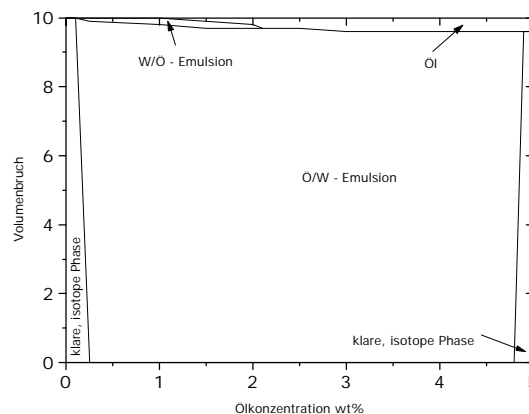


Abb. 38: Diagramm Volumenbruch – Ölkonzentration: Reiniger - Wasser - Konzentration 7:193
 $T = 70^{\circ}\text{C}$, Homogenisierung durch Ultraschall

Über das gesamte betrachtete Diagramm überwiegt die Ö/W - Emulsion. Die W/Ö - Emulsion ist nur bei Ölkonzentrationen bis ca. 2,0wt% existent. Wie bereits beim Phasendiagramm 70°C diskutiert, ist die Temperaturerhöhung notwendig, um das Aufrahmen und das Koagulieren der Öltröpfchen zu fördern. Auch hier ist der Volumenbruch W/Ö - Emulsion bzw. Öl bei ungefähr 5%. Die andere Hälfte der zugegebenen Ölmenge ist in der Ö/W - Emulsion.

5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Allen Phasendiagrammen gemeinsam ist die Ausbildung eines klaren, isotropen Einphasengebietes bei Ölkonzentrationen bis 0,1wt%. Diese Phase verändert sich weder durch Temperatur noch durch Ultraschall signifikant.

Alle anderen ausgebildeten Phasen zeigen deutliche Unterschiede durch Erhöhung der Temperatur und / oder durch unterschiedlich hohe mechanische Energieeinwirkung.

Betrachtet man zunächst das System, das insgesamt die niedrigste Energiezufuhr erfahren hat, so bildet sich hauptsächlich ein Zweiphasengebiet aus, das aus einer klaren isotropen Phase und einer über mehrere Monate stabilen W/Ö - Emulsion besteht. Die isotrope Phase nimmt dabei über 90 % des Volumenbruchs des Zweiphasen- bzw. des anschließenden Dreiphasengebietes ein. Nur bei sehr großen Ölkonzentrationen bildet sich über dieser Emulsion eine Ölphase aus.

Erhöht man in diesem System die Temperatur auf 70°C, bildet sich hauptsächlich ein Dreiphasengebiet aus, bestehend aus einer klaren isotropen Phase, einer W/Ö - Emulsion und einer Ölphase. Durch die Temperaturerhöhung wird die W/Ö - Emulsion nicht stabilisiert, sondern destabilisiert. Bereits bei geringeren Mengen Öl bricht die W/Ö - Emulsion und das Öl koaguliert.

Die Zuführung hoher mechanischer Energie führt zur Ausbildung einer Ö/W - Emulsion anstelle der klaren, isotropen Phase. Die Ö/W - Emulsion nimmt entsprechend der klaren, isotropen Phase bei tieferen Temperaturen mehr als 90% des Volumenbruchs des Systems ein. Durch die Zuführung hoher Energien ist die Ö/W - Emulsion thermodynamisch instabiler als die W/Ö - Emulsion. Sie bricht nach spätestens drei Monaten und trennt sich in ihre Phasen auf.

Welche Auswirkungen haben diese Ergebnisse auf die industrielle Bauteilereinigung? Durch die ständige Bewegung der Reinigungsbäder entsprechen die Reinigungsbäder den Phasenzusammensetzungen, je nach Temperatur der Bäder wie sie in Abbildung 36 und 37 beschrieben sind. Will man die Reinigungsbäder nun aufbereiten, so kann durch Temperaturänderung das Öl aus der W/Ö - Emulsion aufrahmen und mit einem Ölabscheider entfernt werden. Wie hoch dabei der Verlust an Tensid ist, wird in Kapitel 5.3. untersucht. Das Öl, das in der Ö/W - Emulsion emulgiert ist, kann durch eine Temperaturerhöhung nicht demulgiert werden. Da aber ungefähr die Hälfte des zugesetzten Öl in dieser Emulsion gebunden ist, müssten hier für die Industrie geeignete Methoden gefunden werden, diese Emulsion zu brechen. Vorstellbar sind hier beispielsweise sogenannte mechanische Emulsionsbrecher oder auch die Zugabe demulgierender Tenside. Genauere Untersuchungen zu diesem Thema wären im Rahmen dieser Arbeit zu umfangreich geworden sind deshalb nicht weiter verfolgt worden.

5.3 Veränderung der im Reiniger enthaltenen Tensidkonzentration in Abhängigkeit von der Ölkonzentration

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, entstehen beim Mischen wässriger, tensidhaltiger Lösungen mit Öl in dem in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsausschnitt vor allem Emulsionen. W/Ö - Emulsionen entstehen bereits beim Schütteln der Mischungen. Ö/W-Emulsionen entstehen erst, wenn das Durchmischen der Komponenten mit dem Ultraturax oder Ultraschall erfolgt. Die W/Ö - Emulsionen liegen überhalb der isotropen wässrigen Phasen bzw. Ö/W - Emulsionen auf Grund ihrer geringeren Dichte. Emulsionen benötigen zu ihrer Stabilisierung oberflächenaktive Substanzen. Das bedeutet, dass die Tenside aus der wässrigen Reinigerlösung in die Emulsionsphase übergegangen sein müssen. Durch Analyse der unterhalb der W/Ö - Emulsion liegenden Phase kann der Tensidverlust in dieser Phase quantifiziert werden.

5.3.1 Abnahme der Tensidkonzentration im Reinigungsbad durch Temperaturveränderung

Die Quantifizierung ist -wie in Kapitel 4.4.2.2. beschrieben- durch eine externe Kalibrierung erfolgt. Durch die erstellte Eichkurve können anschließend die unbekannten Lösungen quantifiziert werden, in dem jeweils 1ml aus der wässrigen Phase entnommen und mit der HPLC analysiert wird.

In den Abbildungen 39 bis 43 ist für verschiedene Ölkonzentrationen die Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger gegen die Reinigerkonzentration aufgetragen.

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern
in der Metall verarbeitenden Industrie

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

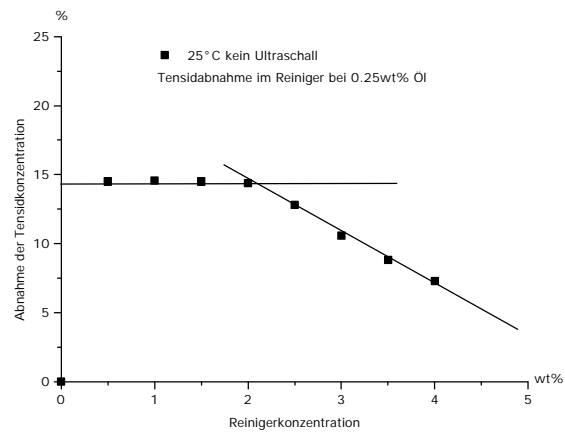


Abb. 39: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 25°C, kein Ultraschall, Ölkonzentration 0.25wt%

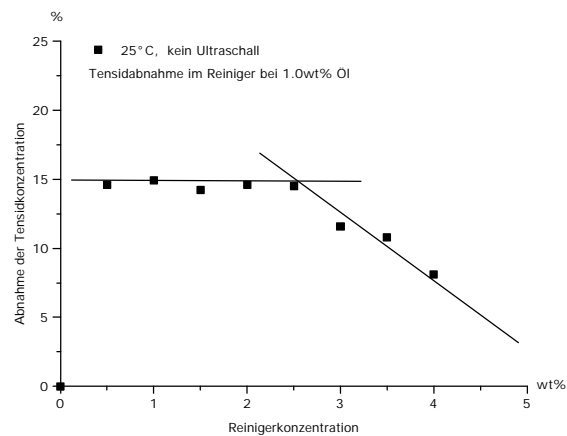


Abb. 40: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 25°C, kein Ultraschall, Ölkonzentration 1.0wt%

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern
in der Metall verarbeitenden Industrie

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

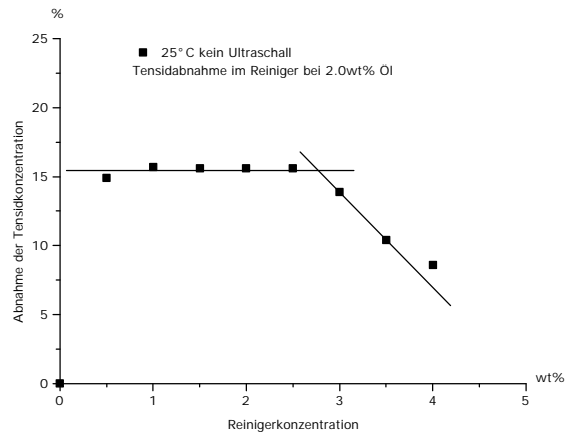


Abb. 41: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 25°C, kein Ultraschall, Ölkonzentration 2.0wt%

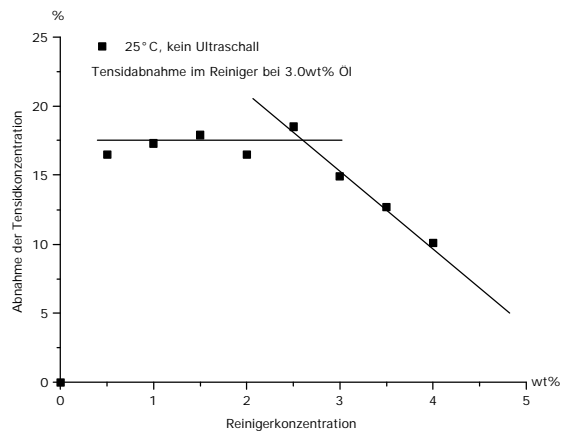


Abb. 42: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 25°C, kein Ultraschall, Ölkonzentration 3.0wt%

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

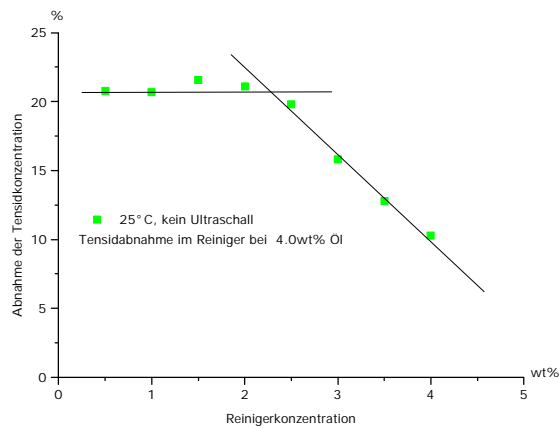


Abb. 43: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
 $T = 25^{\circ}\text{C}$, kein Ultraschall, Ölkonzentration 4.0wt%

Der Kurvenverlauf ist für alle Ölkonzentrationen gleich: Ist die Reinigerkonzentration kleiner 2.5wt%, so ist die prozentuale Tensidkonzentrationsabnahme bei konstanter Ölkonzentration unabhängig von der Reinigerkonzentration gleich groß. Bei Reinigerkonzentrationen größer 2.5wt% verringert sich der prozentuale Tensidverlust mit steigender Reinigerkonzentration. Ist die Reinigerkonzentration kleiner als 2.5wt%, nimmt die absolute Tensidkonzentration in der wässrigen Phase ab. Die Tenside reichern sich in der W/Ö - Emulsionsphase an.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 44 der absolute Tensidverlust in der wässrigen Phase bei konstanter Ölkonzentration gegen die Reinigerkonzentration aufgetragen. Es ist hier gut erkennbar, dass bei Reinigerkonzentrationen größer als 2.5wt% der absolute Tensidverlust nahezu konstant bleibt.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

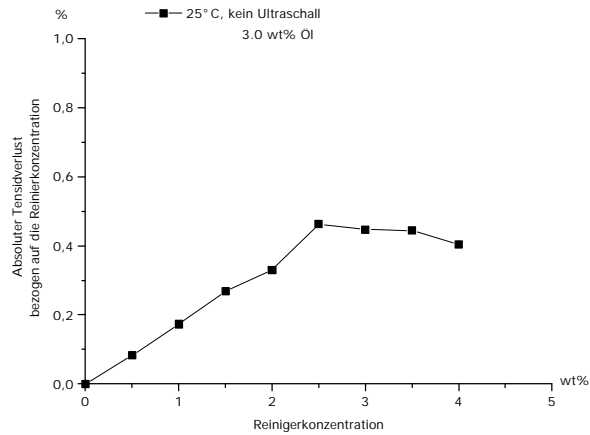


Abb. 44: Absolute Abnahme der Tensidkonzentration in der wässrigen Phase bei steigender Reinigerkonzentration

Neben der Abhängigkeit des Tensidverlustes von der steigenden Reinigerkonzentration ist dieser zusätzlich wie aus den Diagrammen 39 bis 43 ersichtlich auch von der Ölkonzentration abhängig. Untersucht man die Abhängigkeit des Tensidverlustes von der Ölkonzentration, so muss man bei konstanter Reinigerkonzentration aus den oben gefundenen Ergebnissen unterscheiden, ob die Reinigerkonzentration kleiner gleich oder größer 2.5wt% ist. In Abbildung 45 ist die Abnahme der Tensidkonzentration für verschiedene Reinigerkonzentrationen kleiner 2.5wt% gegen die Ölkonzentration aufgetragen.

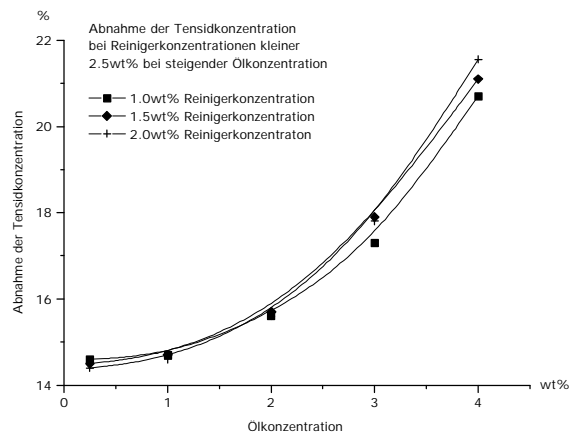


Abb. 45: Abnahme der Tensidkonzentration bei Reinigerkonzentrationen kleiner 2.5wt% bei steigender Ölkonzentration

Ist die Reinigerkonzentration kleiner 2.5wt%, so bestimmen zwei Faktoren den Tensidverlust in der wässrigen, isotropen Phase. Bei gleichbleibender Ölkonzentration und steigender Reinigerkonzentration (0.0 bis 2.5wt%) reichert sich Tensid linear in der Emulsionsphase an, um die Stabilisierung der Emulsion zu gewährleisten. Steigt zusätzlich die Ölkonzentration, so nimmt der Tensidkonzentrationsverlust exponentiell zu. Ist die Reinigerkonzentration größer 2.5wt%, so ist die Menge an Tensid, die zur Stabilisierung der Emulsion benötigt wird und die maximal in der Emulsionsphase angereichert werden kann, erreicht. Der Tensidverlust in der wässrigen Phase wird geringer, oder anders ausgedrückt, die Tenside reichern sich bei weiterer Zugabe von Reinigern in der wässrigen Phase an. Es stellte sich nun die Frage, ob bei höheren Reinigerkonzentrationen die Abnahme weiterhin exponentiell ansteigt. Abbildung 46 zeigt am Beispiel einer 3.0wt% Reinigerlösung, wie sich bei steigender Ölkonzentration Tensidkonzentration in der wässrigen Phase verhält.

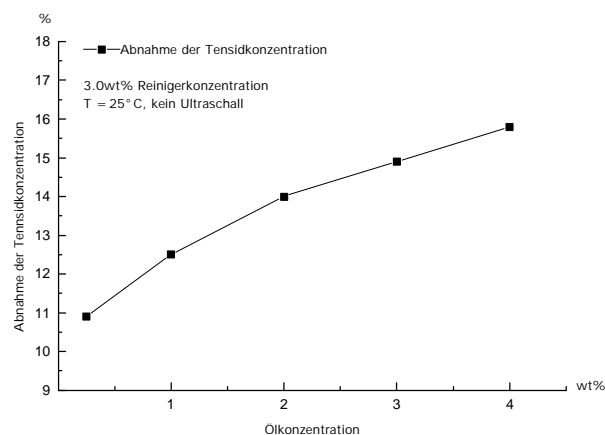


Abb. 46: Abnahme der Tensidkonzentration bei steigender Ölkonzentration
und Reinigerkonzentrationen > 2.5wt%

Der Tensidverlust in der wässrigen Phase bei steigendem Ölgehalt nimmt bei Reinigerkonzentrationen größer 2.5wt% nur noch linear und nicht mehr exponentiell zu.

Dies bedeutet zusammenfassend, dass bei 25°C und einer Homogenisierung der Komponenten durch Schütteln bei Reinigerkonzentrationen größer 2.5wt% nur eine lineare Abhängigkeit zwischen Erhöhung der Ölkonzentration und Tensidabnahme im Reiniger besteht. Bei Reinigerkonzentrationen kleiner 2.5wt% existiert sowohl eine

exponentielle Abhängigkeit der Erhöhung der Ölkonzentration und der Tensidabnahme in der wässrigen Phase sowie eine lineare Abhängigkeit zwischen der zunehmenden Reinigerkonzentration und der Tensidabnahme in der wässrigen Phase.
Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen wird der Einfluss der Temperaturerhöhung auf den Tensidverlust untersucht.

Die Abbildungen 47 und 48 zeigen für 0.25wt% Öl und 4.0wt% Öl die Abnahme der Tensidkonzentration gegen die Reinigerkonzentration.

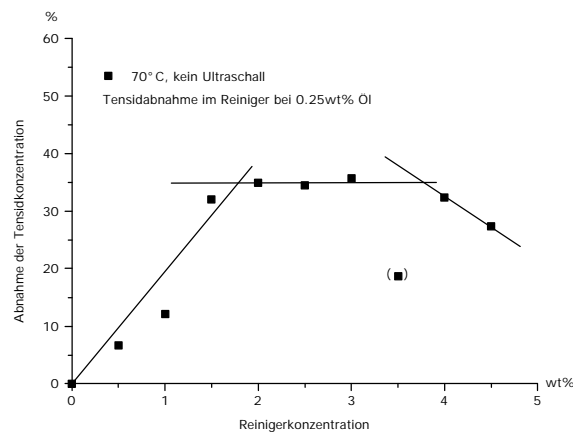


Abb. 47: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 70° C, kein Ultraschall, Ölkonzentration 0.25wt%

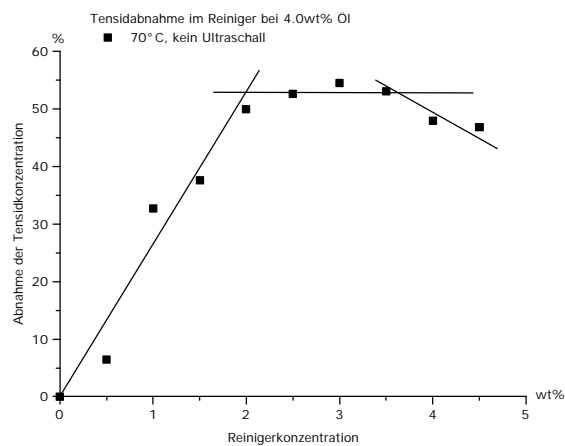


Abb. 48: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 70° C, kein Ultraschall, Ölkonzentration 4.0wt%

Im Vergleich zu den Untersuchungen bei 25°C ändert sich der Kurvenverlauf. In Abbildung 49 sind nochmals zur Verdeutlichung die Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration und den verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

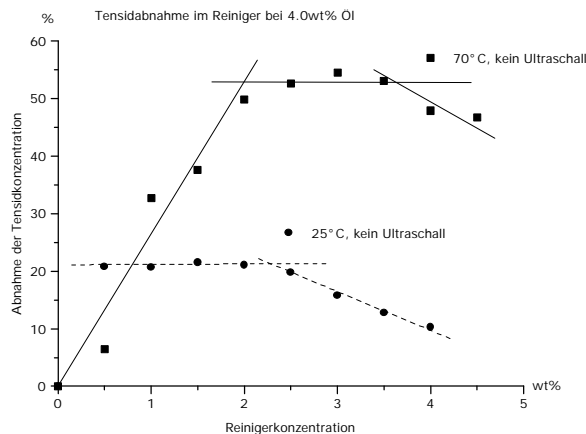


Abb. 49: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration im Vergleich zwischen und $T = 25^{\circ}\text{C}$ bzw. 70°C .

Bei 70°C steigt bis zu einer Reinigerkonzentration von 1.8wt% die Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger stetig an und erreicht erst bei 1.8wt% das Plateau, das bei 25°C bereits bei Reinigerkonzentrationen unter 0.5wt% erreicht ist. Weiterhin liegt die Abnahme der Tensidkonzentration bei 70°C um Faktor 2,5 höher als bei 25°C . Durch die Erhöhung der Temperatur wird mehr Tensid zur Stabilisierung der W/Ö - Emulsion benötigt.

Abbildung 50 zeigt den absoluten Tensidverlust in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

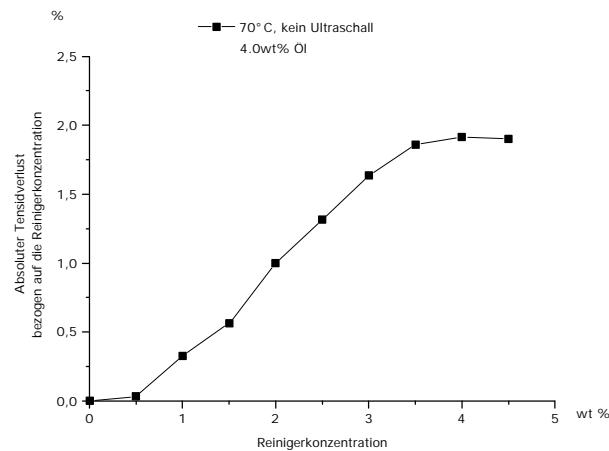


Abb. 50: Absoluter Tensidverlust in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration
T = 70° C, kein Ultraschall, 4.0wt% Öl

Der absolute Tensidverlust ist wesentlich höher als bei 25° C. Bedingt durch die höhere Temperatur wird mehr Tensid zur Stabilisierung der Emulsion benötigt, d.h. erst bei Reinigerkonzentrationen größer 3.6wt% erhält man nur noch eine Abhängigkeit von der Ölkonzentration.

Die Abhängigkeit des Tensidverlustes in der wässrigen Phase für das untersuchte System von der Ölkonzentration kann in drei Konzentrationsbereiche aufgeteilt werden.

1. Reinigerkonzentration kleiner gleich 1.8wt%
2. Reinigerkonzentration größer 1.8wt% und kleiner gleich 3.6wt%
3. Reinigerkonzentration größer 3.6wt%

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

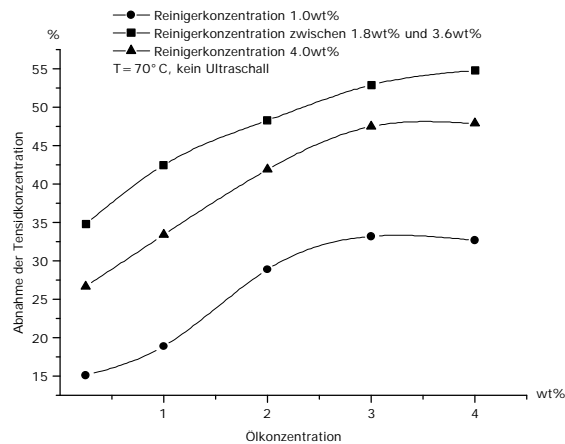


Abb. 51: Abhängigkeit der Tensidkonzentrationsabnahme
bei steigender Ölkonzentration, T = 70°C, kein Ultraschall

Im Gegensatz zu 25°C findet man bei 70°C keine exponentielle Abhängigkeit der Tensidkonzentrationsabnahme von der Ölkonzentration, sondern in allen 3 Bereich erfährt die Konzentrationsabnahme zu großen Ölkonzentrationen hin eine Sättigung. Weiterhin ist auffällig, dass die prozentual höchsten Verluste im Bereich zwischen 1.8wt% und 3.6wt% Reiniger gemacht werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass erst bei Reinigerkonzentrationen größer 3.6wt% nur noch eine Abhängigkeit zwischen steigender Ölkonzentration und Tensidkonzentrationsabnahme in der wässrigen Phase besteht. Bei Reinigerkonzentrationen kleiner 3.6wt% gibt es sowohl eine Abhängigkeit zwischen der steigenden Ölkonzentration und der Tensidkonzentrationsabnahme als auch zwischen der steigenden Reinigerkonzentration und der Tensidkonzentrationsabnahme.

Um den Einfluss der Temperatur über die gesamte Temperaturspanne zu untersuchen wurde eine 2.5 wt% Reinigerlösung mit den entsprechenden Mengen Öl unter Rütteln homogenisiert und bei verschiedenen Temperaturen (35°C, 45°C, 55°C, 65°C) temperiert. Abbildung 52 zeigt den Kurvenverlauf für 0.25wt% und 4.0wt% Öl.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

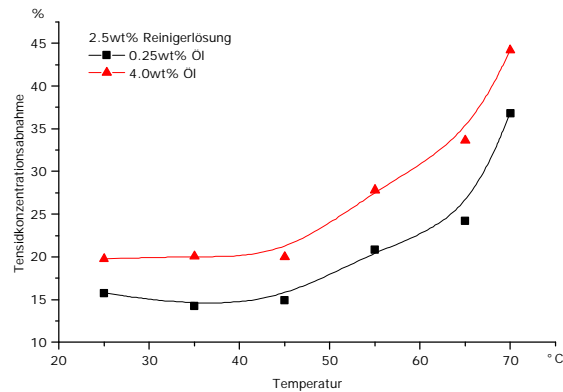


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit des Tensidverlustes

Obwohl die Ölmenge sich um Faktor 16 unterscheidet, ist der Tensidverlust in der wässrigen Phase durch größere Ölmengen wesentlich geringer als durch die Erhöhung der Temperatur. Deutlich erkennbar ist hier, dass sich erst bei Temperaturen größer 45°C die Tenside in der ölhaltigen Phase stärker anreichern, der Verlust in der wässrigen Phase nimmt ab dieser Temperatur exponentiell zu.

5.3.2 Abnahme der Tensidkonzentration im Reinigungsbad in Abhängigkeit vom Ultraschall

Homogenisiert man die Komponenten des Systems mit Ultraschall bei 25°C, so entsteht -wie bereits in Kapitel 5.2. erörtert-, neben der W/Ö - Emulsion auch eine Ö/W - Emulsion. Daneben bildet sich noch zusätzlich eine klare isotrope, wässrige Phase aus. Überhalb dieser beiden stark wasserhaltigen Phasen befinden sich die W/Ö - Emulsion und / oder die Ölphase.

Wie bei den beiden bereits diskutierten Systemen, die nicht mit Ultraschall behandelt werden, wird auch hier die Abnahme der Tensidkonzentration der wässrigen Phase quantifiziert.

Abbildung 53 und 54 zeigen die Abnahme der Tensidkonzentration bei steigender Reinigerkonzentration für die Ölkonzentrationen 0.25wt% und 4.0wt%.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

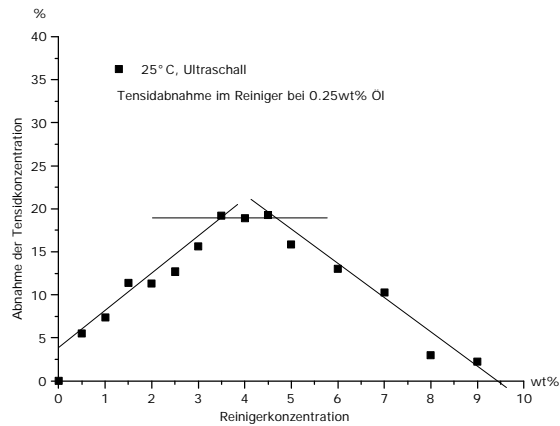


Abb. 53: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 25° C, Ultraschall, Ölkonzentration 0.25wt%

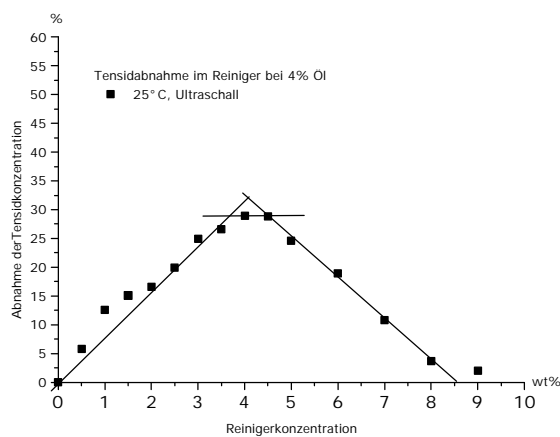


Abb. 54: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 25° C, Ultraschall, Ölkonzentration 4.0 wt%

Abbildungen 53 und 54 unterscheiden sich von den vergleichbaren Abbildungen für T = 25° C und T = 70° C, jeweils ohne Homogenisierung mit Ultraschall dadurch, dass der Plateauwert erst bei Reinigerkonzentration größer 3.5wt% erreicht wird und die sinkende Abnahme der Tensidkonzentration erst bei Konzentrationen größer 4.6wt% einsetzt (Abbildung 55).

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern
in der Metall verarbeitenden Industrie

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

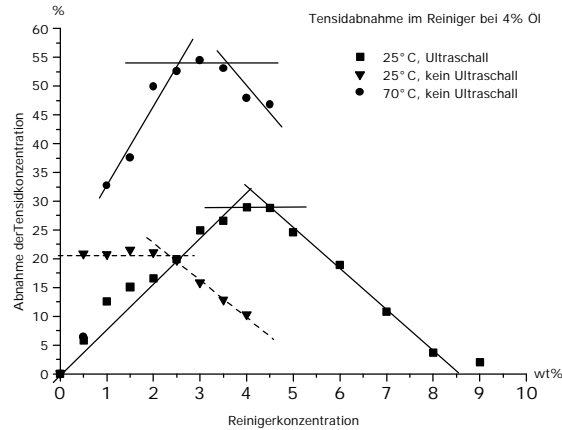


Abb. 55: Tensidabnahme im Reiniger im Vergleich unter verschiedenen Bedingungen: $T = 25^\circ\text{C}$ mit Ultraschall, $T = 25^\circ\text{C}$ ohne Ultraschall, $T = 70^\circ\text{C}$ ohne Ultraschall

Das bedeutet, dass fast über den gesamten untersuchten Bereich sowohl eine Abhängigkeit der Tensidkonzentrationsabnahme von der Reinigerkonzentration als auch von der Ölkonzentration gegeben ist.

Abbildung 56 zeigt die Abhängigkeit der absoluten Tensidkonzentration zur steigenden Reinigerkonzentration zur Verdeutlichung.

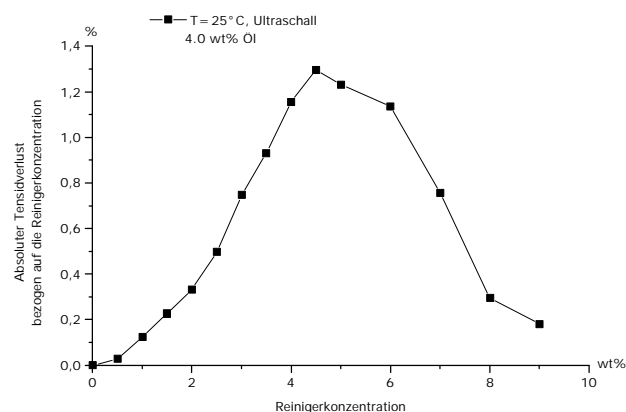


Abb. 56: Absoluter Tensidverlust in der wässrigen Phase bei steigender Reinigerkonzentration, 4.0wt% Öl, $T = 25^\circ\text{C}$, Ultraschall

Bis zu 4.5wt% Reinigerkonzentrationen nimmt der Tensidverlust mit steigender Reinigerkonzentration zu. Bis ca. 5.0wt% stagniert der Tensidverlust dann, um anschlie-

Bend zu sehr hohen Reinigerkonzentrationen hin wieder stark abzufallen. Das bedeutet, dass eine Sättigung der W/Ö - Emulsion mit Tensid erst bei Reinigerkonzentrationen größer 4.6wt% eintritt.

Die Abhängigkeit des Tensidverlustes von der steigenden Ölkonzentration kann nun in zwei Bereiche aufgeteilt werden.

1. Reinigerkonzentration bis 3.3wt% (Erreichen des Plateauwertes)
2. Reinigerkonzentrationen größer 3.3wt% bis 4.5wt%

Abbildung 57 zeigt für verschiedene Ölkonzentrationen die Abhängigkeit des Tensidverlustes von der Reinigerkonzentration.

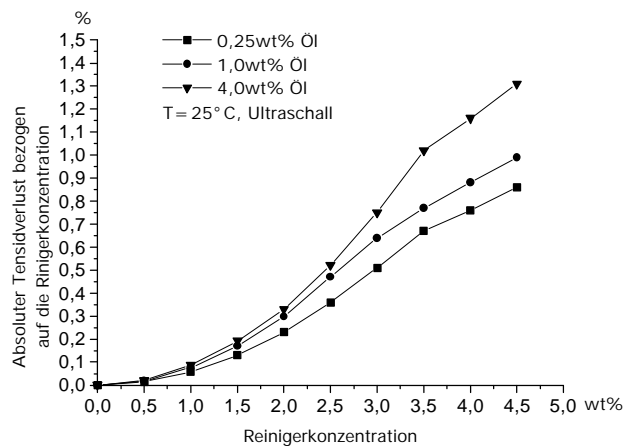


Abb. 57: Abhängigkeit des absoluten Tensidverlust von der Reinigerkonzentration
bei verschiedenen Ölkonzentrationen, $T = 25^\circ \text{C}$, Ultraschall

Bis zu einer Reinigerkonzentration von 3,3wt% nimmt der Tensidverlust exponentiell zu, anschließend nur noch linear. Im Gegensatz zu den beiden anderen Systemen wird hier eine maximale Anreicherung der Tenside in der Ölphase bis zu einer untersuchten Reinigerkonzentration von 4,5 wt% nicht erreicht. Der Tensidverlust im Reinigungsbad ist damit von der Ölkonzentration und der Reinigerkonzentration abhängig.

5.3.3 Abnahme der Tensidkonzentration im Reinigungsbad durch Ultraschall und gleichzeitige Temperaturänderung

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wird der Einfluss von Temperatur oder Ultraschall auf die Tensidverteilung in wässriger und ölhaltiger Phase beschrieben. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss von Ultraschall und gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur untersucht werden.

Abbildung 58 zeigt die Abnahme der Tensidkonzentration gegen die Reinigerkonzentration bei 4.0wt% Öl. Der Kurvenverlauf entspricht dem in Abbildung 54. Interessant ist hier, dass eine Temperaturerhöhung im Gegensatz zu den Systemen ohne Ultraschalleinfluss kaum noch Einfluss auf die Tensidkonzentrationsabnahme hat. Die Tensidkonzentrationsabnahme ist genauso groß wie bei 25°C und Homogenisierung mit Ultraschall. Offensichtlich reicht die Energie, die durch Ultraschall in das System eingebracht wird bereits bei 25°C aus, die Tenside in der Ölphase anzureichern und ein Verteilungsgleichgewicht herzustellen.

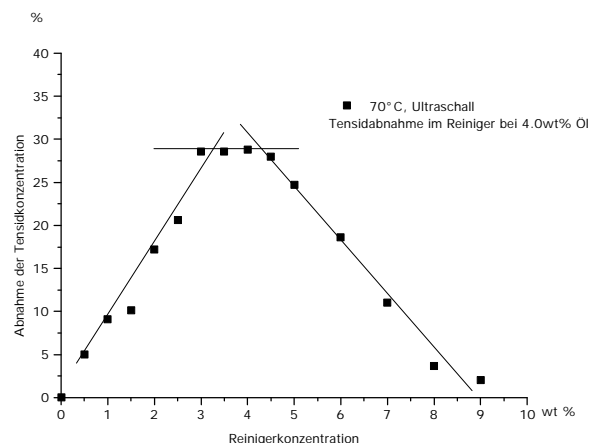


Abb. 58: Abnahme der Tensidkonzentration im Reiniger bei steigender Reinigerkonzentration,
T = 70°C, Ultraschall, Ölkonzentration 4.0wt%

Damit ändert sich die Tensidverteilung in den verschiedenen Phasen bei Homogenisierung mit Ultraschall und gleichzeitiger Temperaturerhöhung nicht mehr signifikant im Vergleich zu Lösungen bei 25°C und Homogenisierung mit Ultraschall. Das bedeutet,

dass die Tensidverteilung im System nur dann von der Temperatur abhängig ist, wenn kein Ultraschall in das System eingebracht wird.

5.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Abnahme der Tensidkonzentration in der wässrigen Phase bei einer Temperatur von 25° C unterteilt sich in zwei Bereiche:

Ist die Reinigerkonzentration kleiner 2.5wt%, so nimmt die Tensidkonzentration bei konstanter Ölkonzentration linear mit steigender Reinigerkonzentration in der wässrigen Phase ab und reichert sich gleichzeitig in der ölhaltigen Phase an. Steigt gleichzeitig die Ölkonzentration an, so nimmt die Tensidkonzentration in der wässrigen Phase exponentiell ab.

Liegt die Reinigerkonzentration über 2.5wt%, so bleibt bei konstanter Ölkonzentration die Tensidkonzentration in der wässrigen Phase ebenfalls konstant. Die ölhaltige Phase ist mit Tensid gesättigt. Bei steigender Ölkonzentration nimmt die Tensidkonzentration in der wässrigen Phase proportional zur Ölkonzentration ab.

Wird die Temperatur im System auf 70° C erhöht, so verschiebt sich der Sättigungspunkt, an dem die ölhaltige Phase mit Tensiden abgesättigt ist, zu einer Reinigerkonzentration von 3,6wt%. Generell ist der Temperatureinfluss bei der Tensidabnahme in der wässrigen Phase deutlich größer als durch Erhöhung der Ölkonzentration.

Steht das System unter Ultraschalleinfluss, so entsteht anstatt der wässrigen Phase eine Ö/W - Emulsion. Die Sättigung mit Tensid in der darüber liegenden W/Ö - Emulsion wird erst bei Reinigerkonzentrationen größer 4.6wt% erreicht. Eine Erhöhung der Temperatur verschiebt diesen Sättigungspunkt nicht mehr. Das heißt, dass für fast den gesamten untersuchten Bereich (bis 5.0wt% Reiniger) keine Sättigung mit Tensid der ölhaltigen Phase gegeben ist. Abbildung 59 verdeutlicht dies nochmals. Hier ist für eine an industriellen Maßstäben gemessene hohe, aber konstante Ölkonzentration (4.0wt%) der absolute Tensidverlust in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration für die verschiedenen untersuchten Badbedingungen aufgetragen.

5 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Öl

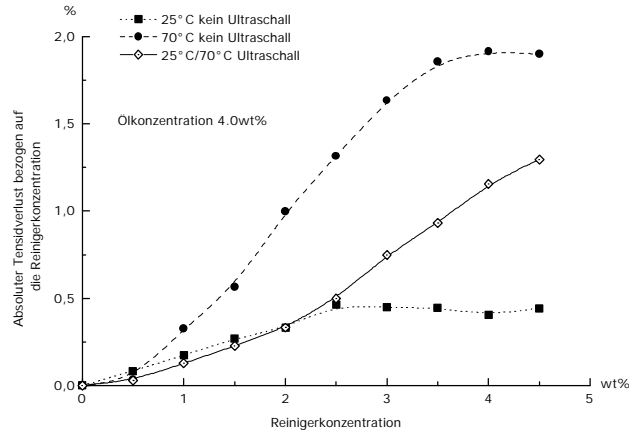


Abb. 59: Absoluter Tensidverlust in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration bei verschiedenen Badbedingungen

Da in der industriellen Reinigung die Reinigungsbäder auf 70°C erhitzt werden, sehr oft umgewälzt werden und meistens mit Ultraschall gereinigt werden bedeutet dies, dass bei Zugabe von Reiniger ein Teil dieses Reinigers sofort in die W/Ö-Emulsion übergeht, um diese zu stabilisieren. Erst bei einer Erhöhung der Reinigerkonzentration über 5wt% wird die Ö/W-Emulsion wieder mit Tensid angereichert. Aus den hier gefundenen Ergebnissen sollte man die Aufbereitung der Reinigungsbäder dahin gehend steuern, dass vor dem Abtrennen des Öls bzw. der stark ölhaltigen Phase die Ö/W-Emulsion der Reinigungsbäder demulgiert wird. Dies kann - wie bereits in Kapitel 5 diskutiert - mechanisch oder chemisch durchgeführt werden. Genauere Untersuchungen zu diesem Thema sind in dieser Arbeit nicht untersucht worden, da sie den Umfang der Arbeit gesprengt hätten. Damit kann zum einen ein höherer Ölanteil aus den Bädern entfernt werden, zum anderen kann der Verlust an Tensid durch Abtrennen von Öl verringert werden. Der Tensidgehalt in der wässrigen Phase kann noch weiter verringert werden, wenn die Bäder vor der Aufbereitung auf 25°C abgekühlt werden. Da zur Aufbereitung der Reinigungsbäder nach den hier gefundenen Ergebnissen weitere Prozess - Schritte notwendig sind, muss selbstverständlich deren Rentabilität überprüft werden.

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser - Reiniger - Metalloberfläche

Die im Reiniger enthaltenen Tenside emulgieren nicht nur das auf der Metalloberfläche abzulösende Öl, sondern sie ziehen auch auf die Metalloberfläche auf, wie dies in Kapitel 2 bereits beschrieben worden ist. Deshalb ist zunächst in Kapitel 5 das Verhalten der Tenside in der wässrigen Lösung untersucht worden. Im folgenden Kapitel soll nun das Verhalten der Tenside auf der Metalloberfläche untersucht werden.

6.1 Benetzungsverhalten des Systems Wasser - Reiniger - Metalloberfläche

Durch Randwinkelmessungen kann man - wie in Kapitel 4.2 erläutert - Aussagen über die Benetzung von Oberflächen treffen. Je kleiner der Randwinkel auf einer Oberfläche ist, desto mehr spreitet der Tropfen auf der Oberfläche und benetzt diese. In Abbildung 60 sind sowohl der Randwinkel gegen die steigende Reinigerkonzentration als auch die Oberflächenspannung gegen die steigende Reinigerkonzentration aufgetragen.

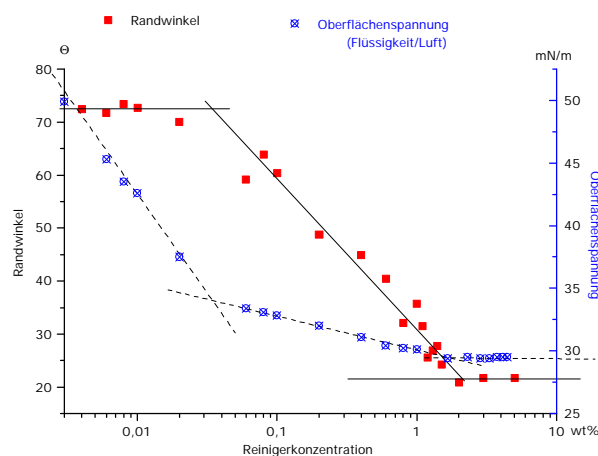


Abb. 60: Randwinkel / Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser -
Reiniger - Metalloberfläche

Der Randwinkel bleibt bis zum Erreichen der ersten kritischen Micellkonzentration konstant bei 72.5° . Anschließend wird der Randwinkel mit steigender Reinigerkonzentration stetig kleiner. Wird die zweite kritische Micellkonzentration erreicht, stagniert der Randwinkel bei 21.5° . Die Flüssigkeit spreitet auf der Metalloberfläche. Das Spreiten auf der Oberfläche ist eine notwendige Voraussetzung für eine optimale Reinigung der Oberfläche. Diese wird erst mit der zweiten kritischen Micellkonzentration erreicht.

6.2 Veränderung der Tensidkonzentration im Reinigungsbad durch Adsorption auf der Metalloberfläche

Durch ihre amphiphile Struktur adsorbieren die Tenside auf der Metalloberfläche. Dadurch kommt es zu einer Verarmung der Tenside in der Reinigerlösung bzw. im Reinigungsbad. Diese Tensidkonzentrationsabnahme wird unter den vier bereits beschriebenen Bedingungen untersucht. Abbildung 61 zeigt die Abnahme der absoluten Tensidkonzentration bezogen auf die Reinigerkonzentration im Reinigungsbad für unterschiedliche Bedingungen.

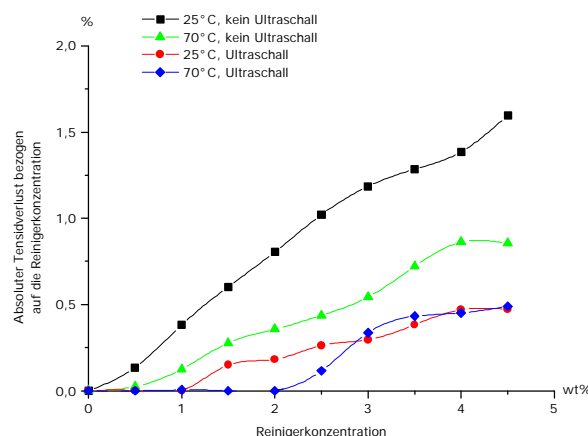


Abb. 61: Abnahme der Tensidkonzentration als Funktion der Reinigerkonzentration

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser -
Reiniger - Metalloberfläche

Bei 25° C steigt die Tensidkonzentrationsabnahme mit zunehmender Reinigerkonzentration linear und am steilsten an. Erhöht man die Temperatur auf 70° C, ist die Steigung wesentlich geringer und stagniert ab einer Reinigerkonzentration von 4.0wt%. Der absolute Tensidverlust beträgt 0.85%. Wird das System bei 25° C Ultraschall ausgesetzt, so kann bis zu einer Reinigerkonzentration von 1.0wt% kein Tensidverlust gemessen werden. Im Vergleich zu den untersuchten Bedingungen ohne Ultraschall ist der Tensidverlust mit Ultraschall wesentlich geringer und stagniert bei steigender Reinigerkonzentration wieder bei 4.0wt%. Zusätzlich ist der Tensidverlust mit 0.45% nahezu nur halb so groß wie unter Bedingungen ohne Ultraschall. Erhöht man die Temperatur unter Ultraschall auf 70° C, so kann sogar bis zu einer Reinigerkonzentration von 2.0wt% kein Tensidverlust gemessen werden. Ist die Reinigerkonzentration höher, so steigt auch unter diesen Bedingungen der Tensidverlust bis 4.0wt% Reiniger an, um wieder einen konstanten Wert von 0.45% einzunehmen.

Diese Beobachtungen lassen sich dadurch erklären, dass die Tenside auf der Metalloberfläche adsorbieren und Molekülschichten aufbauen. Bei höheren Temperaturen wird die Brown'sche Molekularbewegung größer, die Adsorption an der Oberfläche wird erschwert. Ist das System Ultraschall ausgesetzt, so wird der Aufbau der Adsorptionsschichten durch diesen Energieeintrag gestört. Die aufgebauten Schichten sind kleiner als in einem ungestörten System. Der Einfluss des Ultraschalls überwiegt deutlich, wie auch im Teilsystem VE-Wasser – Reiniger - Öl, dem Einfluss durch die Temperaturerhöhung.

6.3 Untersuchungen der Metalloberfläche nach dem "Beschichten" mit wässrigen Metallreinigern

Die Untersuchungen zum Schichtaufbau der Tensidmoleküle auf der Metalloberfläche werden im folgenden Kapitel dargestellt.

6.3.1 Direkte Oberflächenmessungen

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind alle Untersuchungsmethoden vor dem Hintergrund einer industriellen Teilereinigung und Prozesskontrolle ausgesucht worden. Die einfachste und schnellste Methode, die Belegung der Oberfläche zu bestimmen, ist die direkte Messung derselben. So ist zunächst versucht worden, die Oberfläche direkt mit dem sowohl mit dem IR - Mikroskop als auch mit dem Ramanmikroskop zu untersuchen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Vermessen verschiedener Punkte auf einem Metallplättchen sehr unterschiedliche Spektren bzw. Spektren mit stark unterschiedlichen Intensitäten erzeugt. Dies lässt den Schluss zu, dass die Adsorptionsschichten auf der Metalloberfläche sehr ungleichmäßig aufgebaut sind. Es kann aber mit diesen Messmethoden keine Korrelation zwischen Reinigerkonzentration und Intensität der Spektren festgestellt werden. Dieses Ergebnis lässt sich mit der Oberflächentopographie der Metallplättchen erklären, die in der Regel hongeschliffen oder geläppt sind und damit Rautiefen zwischen $0.5\mu\text{m}$ und $1\mu\text{m}$ haben. Mit den in der Fertigung verwendeten Oberflächen ist eine quantitative Auswertung daher nicht möglich. Eine qualitative Aussage gestaltet sich ebenfalls sehr schwierig, da sich die Peaks nicht eindeutig bestimmten Komponenten des Reinigers zuordnen lassen.

6.3.2 Indirekte Messungen der Metalloberfläche

Da direkte Oberflächenmessmethoden - wie oben erläutert - die Messungen an den Reinigungsbädern nicht bestätigen können, werden indirekte Messmethoden zur Untersuchung der Metalloberfläche herangezogen.

6.3.2.1 Untersuchungen der Metalloberflächen durch quantitative FTIR - Messungen

Wie in Kapitel 2 beschrieben sind die im Reiniger verwendeten Tenside und Builderkomponenten aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufgebaut. Die Adsorptions-

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser -
Reiniger - Metalloberfläche

schichten werden mit einem perchlorierten Lösemittel (1,1,2,2 - Tetrachlorethen) abgelöst und mittels IR-Spektroskopie hinsichtlich ihrer C-H - Valenzschwingungen untersucht. Die Quantifizierung erfolgt über das Lambert Beer'sche Gesetz.

Abbildung 62 zeigt die zunächst aufgenommene Eichkurve, um die Proben quantifizieren zu können.

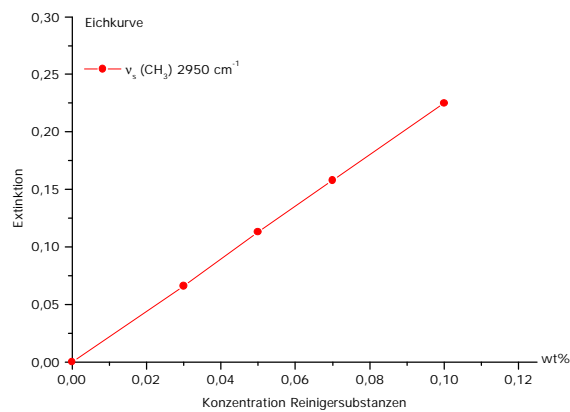


Abb. 62: Eichkurve Extinktion gegen Konzentration Reinigersubstanzen für die symmetrische C-H - Valenzschwingung der Methylgruppen ($\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$)

Abbildung 63 zeigt das Ergebnis der Messungen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass mit dieser Methode keine Differenzierung der einzelnen Reinigerkomponenten erfolgen kann. Vielmehr werden hier alle aliphatischen Verbindungen des Reinigers, die auf der Metalloberfläche adsorbieren gemessen.

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser -
Reiniger - Metalloberfläche

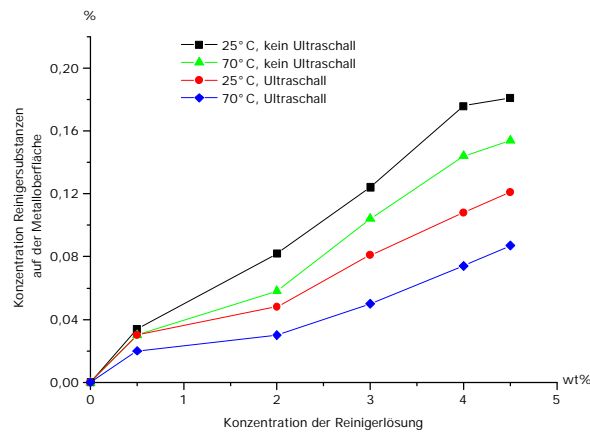


Abb. 63: Konzentration der Reinigersubstanzen in Abhängigkeit von der Konzentration der Reinigerlösung

Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die Adsorption der Tenside bei 25° C am stärksten. Erhöht man die Temperatur, so verringert sich die adsorbierte Menge. Noch geringer wird sie, wenn das System Ultraschall ausgesetzt wird. Erfolgt bei einem solchen System noch eine Temperaturerhöhung, so reduziert sich die adsorbierte Menge an Reinigersubstanz um die Hälfte. Diese Messungen sind konform zu den Untersuchungen der Badlösungen. Auch dort zeigte sich, dass durch Temperaturerhöhung und Ultraschall die Menge der Tenside auf der Metalloberfläche verringert wird.

6.3.2.2 Untersuchungen der Metalloberflächen durch quantitative Fluoreszenzspektroskopie

Die quantitativen Untersuchungen mittels FTIR - Spektroskopie erfordern den Umgang mit perhalogenierten Kohlenwasserstoffen, welche in der Fertigung wegen ihrer nachgewiesenen gesundheitsschädlichen Wirkung aus Arbeits- und Umweltschutzgründen nicht verwendet werden dürfen.

Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung ist deshalb nach einer weiteren Untersuchungsmethode gesucht worden, die keine toxischen Substanzen erfordert.

Mit der Fluoreszenzspektroskopie steht eine weitere Untersuchungsmethode zur Verfügung, die diesen Anforderungen genügt. Hierbei wird durch die Zugabe eines fluo-

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser -
Reiniger - Metalloberfläche

reszenzaktiven Tracer zum Reiniger eine quantitative Bestimmung der adsorbierten Menge an der Oberfläche möglich gemacht. Dazu reinigt man den Farbstoff mit VE-Wasser von der Metalloberfläche ab und misst die erhaltenen wässrigen Lösungen an einem Fluoreszenzspektrometer. Die Spektren werden nach Aufstellung einer Eichkurve quantitativ ausgewertet. Die folgende Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration des abgereinigten Farbstoffs und der Reinigerkonzentration.

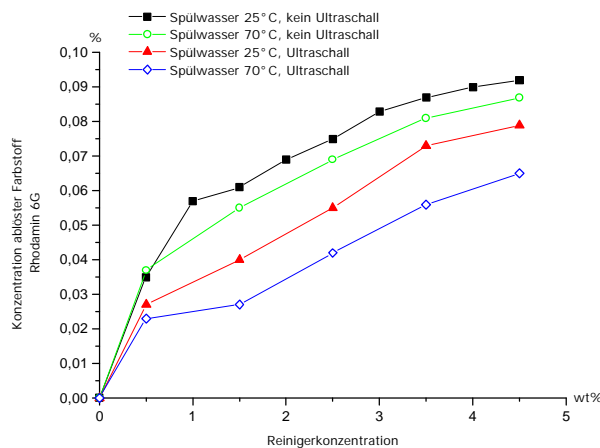


Abb. 64: Konzentration des abgereinigten Farbstoff Rhodamin 6G gegen die Reinigerkonzentration

Die Auftragung zeigt ein stark analoges Verhalten zu den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchungen. Bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen zeigt sich wiederum, dass bei 25°C die Konzentration des Farbstoffes auf der Oberfläche mit steigender Reinigerkonzentration am größten ist. Temperaturerhöhung und Ultraschall verhindern die Adsorption der Reinigersubstanzen bzw. des Farbstoffs. Vergleicht man nun die Ergebnisse der IR - Spektroskopie mit den Ergebnissen der Fluoreszenzspektroskopie, so können die Abhängigkeiten der Reinigerkonzentration und Badbedingungen bestätigt werden. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen vergleichend die Ergebnisse der beiden Messmethoden. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Systeme mit und ohne Ultraschalleinsatz getrennt aufgetragen.

Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern
in der Metall verarbeitenden Industrie

6 Untersuchungen am Teilsystem Wasser -
Reiniger - Metalloberfläche

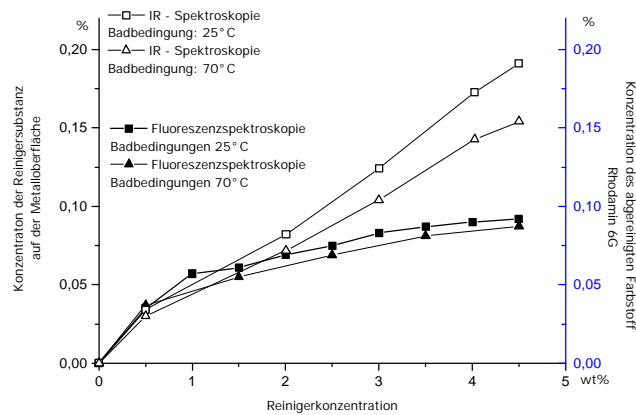


Abb. 65: Vergleich Fluoreszenzspektroskopie - IR-Spektroskopie;
System ist nicht dem Ultraschall ausgesetzt gewesen

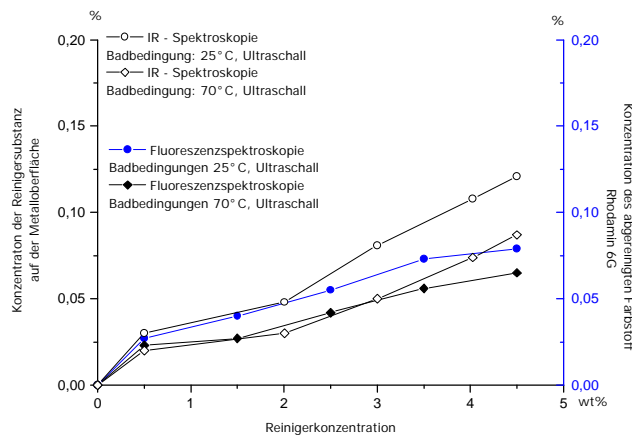


Abb. 66: Vergleich Fluoreszenzspektroskopie - IR-Spektroskopie;
System ist Ultraschall ausgesetzt gewesen

Aus den beiden Diagrammen kann man erkennen, dass mit steigender Reinigerkonzentration mehr Reinigersubstanzen als Fluoreszenzfarbstoff auf der Metalloberfläche adsorbiert wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Platzbedarf des Farbstoffmoleküles auf der Feststoffoberfläche größer ist als derjenige der Reinigerkomponenten. Ist das System Ultraschall ausgesetzt, so adsorbiert - wie oben bereits diskutiert - wesentlich weniger Reinigersubstanz und auch weniger Tracer auf der Metalloberfläche. Dies lässt den Schluss zu, dass auch der Aufbau des Farbstoffs durch die Ultraschallbelastung gestört wird. Bei höheren Reinigerkonzentrationen wird

im Vergleich wesentlich mehr Reinigerkomponenten an der Metalloberfläche adsorbiert als Farbstoff.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch Randwinkelmessungen kann gezeigt werden, dass erst mit Erreichen der zweiten kritischen Micellkonzentration die Flüssigkeit auf der Metalloberfläche spreitet. Das Spreiten auf der Metalloberfläche ist eine notwendige Voraussetzung für die Reinigung der Metalloberfläche.

Direkte Messungen auf der Metalloberfläche lassen den Schluss zu, dass die Adsorptionsschichten sehr unregelmäßig aufgebaut sind. Die Analyse der Reinigungslösungen durch HPLC und die indirekten Analysen der Metalloberfläche durch Ablösen der Adsorptionsschichten und deren Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie bzw. der Fluoreszenzspektroskopie zeigen, dass der Aufbau der Adsorptionsschichten bei Temperaturerhöhung auf 70°C bis zu 25% geringer ist. Bei Ultraschallbelastung verringert sich die Adsorptionsschicht um die Hälfte. Eine Temperaturerhöhung des Systems bei Ultraschallbelastung verändert die Tensidverteilung des Systems nicht. Weiterhin konnte durch einen Vergleich der fluoreszenzspektroskopischen und der IR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass durch die Ultraschallbelastung vor allem die Adsorption der Reinigerkomponenten gestört wird.

Generell kann auf eine technische Metalloberfläche keine absolut regelmäßige Adsorptionsschicht aufgezogen werden, da die Adsorptionsschicht abhängig von der Topographie der Metalloberfläche ist. Zur Vermeidung punktuell sehr dicker Adsorptionsschichten sollten die Bauteile in der Industrie bei hohen Temperaturen und unter Einwirkung von Ultraschall gespült werden. Dabei ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden, welchen Einfluss Stärke und Schallrichtung relativ zu den bestrahlten Bauteilen haben.

7 Untersuchungen des Gesamtsystems

Bei Betrachtung des Gesamtsystems adsorbieren die Tenside zum einen auf der Metalloberfläche, zum anderen werden sie zur Emulgierung des Öls benötigt. Abbildung 67 zeigt den Tensidverlust in der wässrigen Phase des Reinigungsbades in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration.

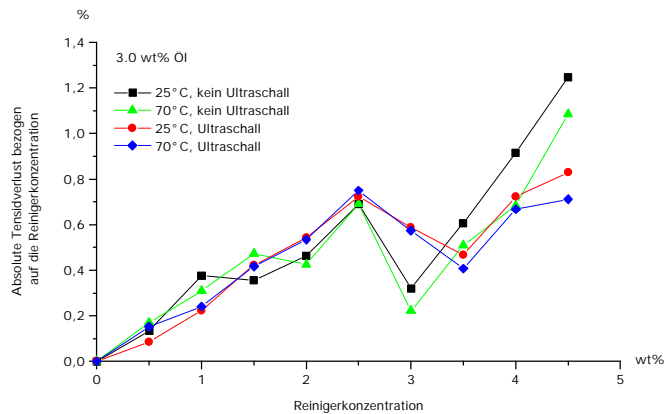


Abb. 67: Tensidverlust der wässrigen Phase des Reinigungsbades in Abhängigkeit von der Reinigerkonzentration

Der Tensidverlust nimmt linear mit steigender Reinigerkonzentration bei gleichbleibender Ölkonzentration zu. Dies gilt für alle untersuchten Reinigerkonzentrationen. Wie auch in den vorangegangenen Untersuchungen der Teilsysteme hat der Ultraschall einen Einfluss auf das System. So haben die Systeme bei 25° C und 70° C, die keine Ultraschallbelastung erfahren, bei 3.0wt% Reinigerkonzentration einen minimalen Tensidverlust. Der Tensidverlust bei den Lösungen, die mit Ultraschall belastet wurden, haben erst bei Reinigerkonzentrationen von 3.5wt% diesen minimalen Tensidverlust. Bei der Betrachtung des Gesamtsystems und zum Verständnis des Systems müssen die folgenden 3 Faktoren berücksichtigt werden:

1. Abhängigkeit des Tensidverteilungsgleichgewichtes bei steigender Reinigerkonzentration zwischen wässriger Phase und ölhaltiger Phase
2. Abhängigkeit des Tensidverteilungsgleichgewichtes von der Ölkonzentration
3. Abhängigkeit der Tensidkonzentration von der Adsorption auf der Metalloberfläche

Generell kann festgestellt werden, dass bei Belastung der Lösungen mit Ultraschall ein geringerer Tensidverlust in der wässrigen Phase festzustellen ist als ohne Ultraschall. Dies steht im Einklang mit den in beiden Teilsystemen gefundenen Ergebnissen. Die "Knickpunkte" in den Kurven sind auf die Überlagerung von Effekten zurückzuführen, die an den Teilsystemen gefunden worden sind. Im Teilsystem VE-Wasser – Reiniger - Öl wird mit steigender Reinigerkonzentration eine Sättigung der Ölphase erreicht. Bei weiterer Tensidzugabe reichern sich die Tenside in der wässrigen Phase an. Bei Untersuchungen des Teilsystems Wasser-Reiniger-Metalloberfläche ist festgestellt worden, dass die Adsorption der Moleküle an der Metalloberfläche mit steigender Reinigerkonzentration zunimmt. Bei Betrachtung des Gesamtsystems findet bei geringen Reinigerkonzentrationen der Tensidverlust in der wässrigen Phase maßgeblich durch die Anreicherung der Tenside in der Ölphase statt, während bei höheren Reinigerkonzentrationen der Tensidverlust durch Ausbildung der Adsorptionsschichten zu erklären ist.

Dies kann auch durch IR - Messungen bestätigt werden, bei denen der Kohlenwasserstoffgehalt auf der Metalloberfläche bestimmt worden ist. Die folgende Abbildung 68 zeigt das Messergebnis für die verschiedenen Badbedingungen.

7 Untersuchungen des Gesamtsystems

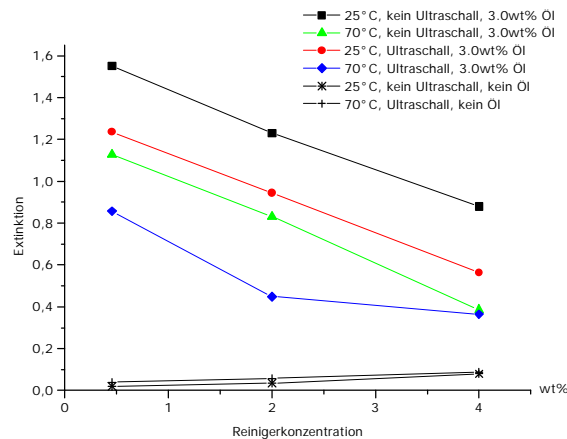


Abb. 68: Extinktion gegen Reinigerkonzentration für Metallplättchen, die mit Öl verunreinigt waren bei vier verschiedenen Badtemperaturen

Die mit Öl verunreinigten Metallplättchen werden mit den entsprechenden Reinigerkonzentrationen unter den angegebenen Bedingungen abgereinigt und die Rückstände abgelöst und vermessen. Die Extinktionswerte sind um ein Vielfaches größer als bei den Untersuchungen, bei denen nur die Reinigerschicht abgelöst und quantifiziert wurde. Dies zeigt, dass die Ölschicht grundsätzlich nicht komplett abgereinigt wird. Höhere Temperaturen und gleichzeitiger Einsatz von Ultraschall reinigen das Öl von der Metalloberfläche am besten ab. Berücksichtigt man noch verschiedene Reinigerkonzentrationen so zeigt sich, dass mit steigendem Reinigergehalt die Extinktion bis auf ein Drittel des Ausgangswertes sinkt. Somit nimmt mit steigendem Reinigergehalt die Reinigungswirkung zu. Trotzdem ist ein Reinigungsbad mit geringer Reinigerkonzentration trotz höherer Temperatur und Ultraschall nicht in der Lage, das Öl ausreichend abzureinigen. Erst bei höheren Reinigerkonzentrationen verringert sich die Extinktion auf ein Drittel des Ausgangswertes, so dass man dann davon ausgehen kann, dass das Öl von der Metalloberfläche besser abgereinigt wird.

8 Umsetzung in die industrielle Praxis

Im folgenden Kapitel wird beschrieben, welche Bedeutung die angewendeten Messmethoden und gefundenen Ergebnisse für die industrielle Praxis haben.

8.1 Bedeutung der kritischen Micellkonzentration für die industrielle Praxis

Generell sollten Reinigungsbäder nicht unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration des Reinigers gefahren werden, da eine zuverlässige Abreinigung der Verunreinigungen unterhalb der kritischen Micellkonzentration nicht gewährleistet ist [9]. Steht zudem ein Reiniger zur Verfügung, der in der Lage ist, eine zweite kritische Micellkonzentration zu bilden, erreicht kann man eine nochmals verbesserte Reinigungswirkung, wie in Kapitel 5.1.1 erörtert wird. Die Konzentrationsbereiche, bei denen die zweite cmc erreicht wird, liegen im Bereich der von den Herstellern empfohlenen Anwendungskonzentrationen. Zur Verifizierung dieser Ergebnisse sind zwei Konkurrenzprodukte des in der Arbeit verwendeten Reinigers untersucht worden. Abbildung 69 zeigt die cmc-Bestimmung dieser Produkte.

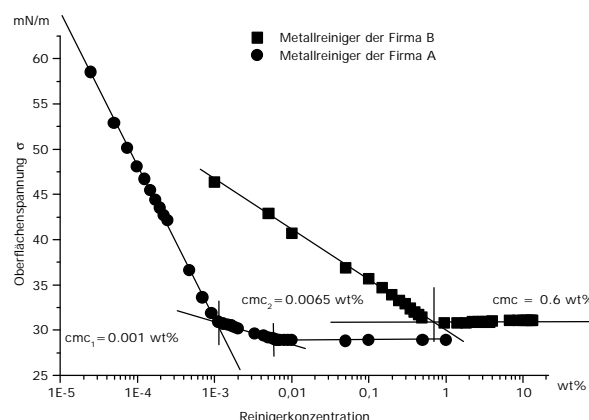


Abb. 69: Kritische Micellkonzentrationen zweier weiterer Konkurrenzprodukte

Die kritischen Micellbildungskonzentrationen des Reinigers der Firma A liegen mit 0.0065wt% bzw. 0.001wt% um Faktor 100 unterhalb des im Sicherheitsdatenblatt empfohlenen Anwendungsbereich von 0.5wt% bis 5.0wt%. Im Gegensatz dazu der Metallreiniger der Firma B: Hier liegt die kritische Micellkonzentration bei 0.6wt%, wobei auch hier im Sicherheitsdatenblatt ein Anwendungsbereich von 0.5wt% bis 5.0wt% empfohlen wird. Arbeitet man mit dem Reiniger der Firma B im unteren Bereich der empfohlenen Anwendungskonzentration, so liegt die Tensidkonzentration schon sehr nahe an der kritischen Micellkonzentration. Dadurch verschlechtert sich schon bei geringem Öleintrag ins Reinigungsbad die Reinigungswirkung sehr drastisch. Der Reiniger der Firma A hat ein deutlich breiteres Prozessfenster und gewährleistet damit einen zuverlässigeren Prozess als der Reiniger der Firma B.

8.2 Analysemethoden zur industriellen Prozesskontrolle

8.2.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatografie

Mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) in Kombination mit einem Verdampfungslichtstreuendetektor können im Umkehrphasenmodus schnell und zügig und ohne eine vorhergehende Aufbereitung der Proben die Tensidkonzentrationen der Reinigungs- und Spülbäder bestimmt werden. Damit ist eine direkte Messmethode gefunden worden, welche die in der Praxis bisher üblichen indirekten Messmethoden, die nachgewiesener Weise [41],[43] keine Aussage über den Tensidgehalt machen, ersetzen bzw. ergänzen kann. Die in dieser Arbeit gefundene und für den untersuchten Reiniger optimierte Trennmethode eignet sich aber auch für andere handelsübliche Neutralreiniger, da mit der HPLC die nichtionischen Tenside der entsprechenden Reiniger detektiert werden. Abbildung 70 zeigt das Chromatogramm zweier weiterer 2.5wt% Reinigerlösungen, die unter den genau gleichen Bedingungen analysiert worden sind wie der untersuchte Reiniger.

8 Umsetzung in die industrielle Praxis

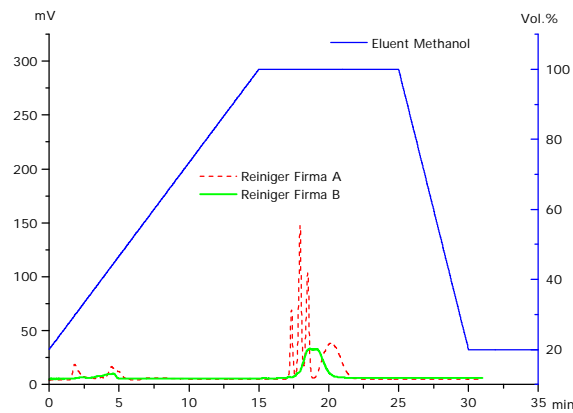


Abb. 70: Chromatogramm zweier weiterer industriell genutzter Metallreiniger
RP18-Säule, Standardgradientenprogramm

Die folgende Abbildung zeigt nochmals das Chromatogramm des in der Arbeit untersuchten Reinigers (2.5wt% wässrige Lösung).

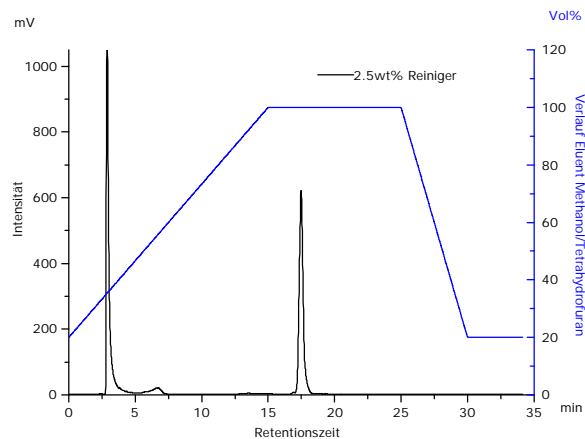


Abb. 71: Chromatogramm der 2.5wt% wässrigen Reinigerlösung
RP18-Säule, Standardgradientenprogramm

Vergleicht man die drei Reinigerlösungen miteinander, so sind deutliche Unterschiede in der Kohlenwasserstoffkettenlängenverteilung zu erkennen.

Da die Peakhöhe für den Reiniger der Firma B im unteren Messbereich liegt, und dort die Standardabweichung der Messmethode - wie in Kapitel 4.4.2.2. aufgeführt - bei

ca. 8% liegt, empfiehlt es sich, hier den Empfindlichkeitsbereich um eine Stufe zu erhöhen, um gute Messergebnisse erzielen zu können.

8.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Beurteilung der Metalloberfläche nach dem Reinigungsprozess kann mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt werden. Mit Rhodamin 6G konnte ein Tracer gefunden werden, der es ermöglicht, eine Aussage über die Reinigungsqualität der Metalloberfläche zu machen, da seine Adsorption auf der Metalloberfläche mit der Tensidadsorption auf der Metalloberfläche korreliert werden kann.

8.3 Optimierung der Badführung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Temperaturerhöhung ein Brechen der W/Ö - Emulsion zur Folge hat. Betrachtet man vor diesem Hintergrund die industrielle Teilereinigung, ist es sinnvoll, bei dem hier untersuchten Modellsystem bei höheren Temperaturen zu arbeiten, um ein Brechen der W/Ö - Emulsion zu erreichen und somit die Ölphase bei 70° C oder höheren Temperaturen mit einem Ölabscheider abziehen zu können und damit das Reinigungsbad aufbereiten zu können, wie es bereits in der Praxis umgesetzt wird.

Weiterhin konnte ermittelt werden, dass durch die Temperaturerhöhung eine bessere Abreinigung des Öls auf der Metalloberfläche gewährleistet ist. Ultraschall erhöht durch die Kavitation zusätzlich die Effizienz des Reinigungsvorganges. Die Kavitation fördert dabei zum einen die schnelle Bewegung und Durchmischung der Flüssigkeit, welches ein Entfernen des mit Schmutz gesättigten Reinigungsbades und gleichzeitig ein Ersetzen mit frischen Reinigungsbad gewährleistet, zum anderen werden durch die Kavitation mechanische Kräfte auf die zu reinigende Fläche ausgeübt, welche das Ablösen des Schmutzes beschleunigen. Daher ist eine Prozessführung bei 70° C unter

Einsatz von Ultraschall, wie sie nach dem heutigen Stand der Technik bereits durchgeführt wird, empfehlenswert.

Nach den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen am System Wasser – Reiniger - Öl, sollte die Konzentration des untersuchten Reinigers auf ca. 5.0wt% gegenüber den heutigen 2-3wt% erhöht werden. Wie in Kapitel 5.3.3 bereits diskutiert, reichert sich unter diesen Badbedingungen unterhalb einer Reinigerkonzentration von 4.6wt% bei konstantem Ölgehalt bei weiterer Zudosierung von Reiniger stetig Tensid in der ölhaltigen Phase an. Dies geschieht somit auch bei Badkonzentration von 2-3wt% wie sie heute in der Fertigung gefahren werden. Der Anteil, der sich in der Ölphase anreichert, steht dem Abreinigungsprozess nicht mehr zur Verfügung. Wird nun von der Metalloberfläche das Öl abgereinigt, so verarmt durch die steigende Ölkonzentration die Reinigerlösung zusätzlich.

Dies soll mit den folgenden Abbildungen näher erläutert werden. Abbildung 72 zeigt die Überwachung eines Reinigungs- sowie eines Spülbades einer zweistufigen Reinigungsanlage über mehrere Wochen. Der Reiniger der Firma A wurde im Reinigungsbad mit 2.0 wt% eingesetzt, der Reiniger der Firma B im Spülbad, ebenfalls in einer 2.0 wt% Lösung. Der Reiniger der Firma B konnte nur im Neuansatz der Bäder nachgewiesen werden. Durch Verschleppung und Austragung durch Badaufbereitung ist in den folgenden Wochen nur der Reiniger der Firma A im Spülbad gemessen worden.

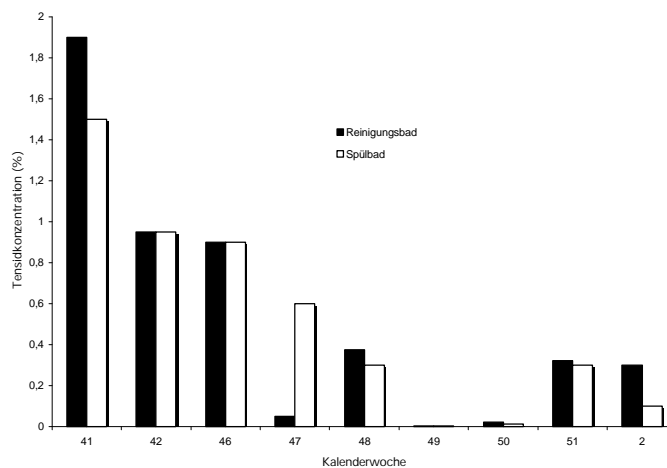


Abb. 72: Überwachung einer zweistufigen Reinigungsanlage durch HPLC; Tensidkonzentration des Reinigungsbades bzw. Spülbades über mehrere Wochen.

Das Diagramm zeigt, dass im Reinigungsbad ab Kalenderwoche 41, in der das Bad neu angesetzt wurde, die Tensidkonzentration immer weiter absinkt. In Kalenderwoche 49 konnte weder im Reinigungsbad noch im Spülbad mehr Tensid gemessen werden. Die ermittelten Ölkonzentrationen zeigen, dass in den Wochen, in denen kaum Tensid gemessen werden konnte, der Ölgehalt relativ hoch war. (Abbildung 73)

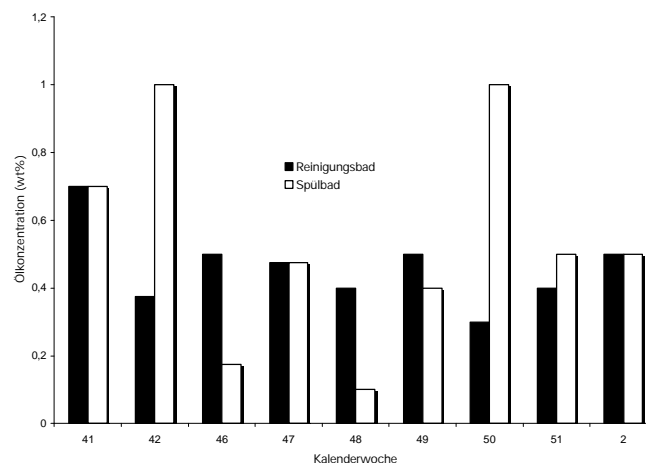


Abb. 73: Prozesskontrolle einer zweistufigen Reinigungsanlage; Ölkonzentration des Reinigungs- bzw. Spülbades über mehrere Wochen

Zur Optimierung des Reinigungsprozesses sollte also das System kontinuierlich einer effizienten Ölentfernung unterzogen werden und gleichzeitig die Reinigerkonzentration im ersten Reinigungsschritt bei etwa 5.0wt% liegen.

Eine an Hand der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen optimierte Reinigungsanlage mit dem untersuchten Reiniger könnte wie in Abbildung 74 schematisch dargestellt aussehen:

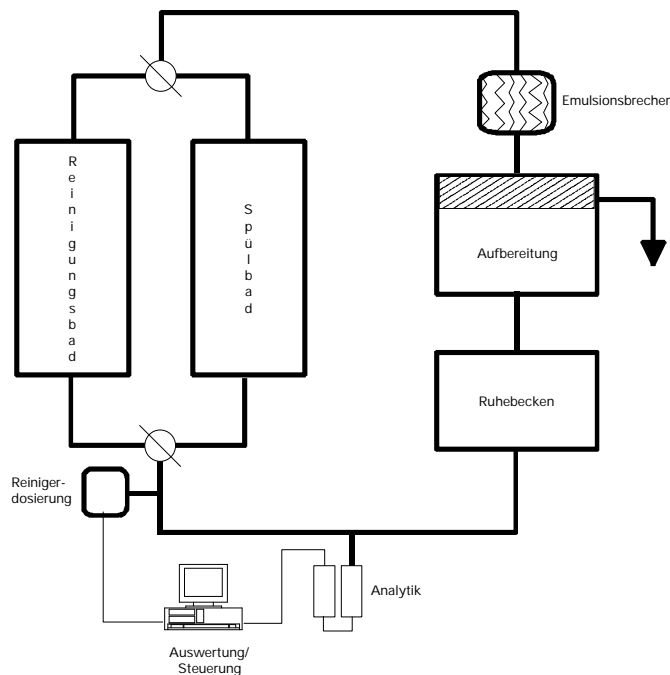


Abb. 74: Schematische Reinigungsanlage

Die vorgeschlagenen Prozessparameter sind in Tabelle 14 zusammengestellt:

Reinigungsbad	5.0wt% Reiniger, 70° C, Ultraschall
Spülbad	1.5wt% Reiniger, 70° C, Ultraschall;

Tabelle 14: Prozessparameter für Modellreinigungsanlage

Das Hauptaugenmerk ist dabei nicht auf die Anzahl der Reinigungsstufen gerichtet, sondern auf die Aufbereitung der Bäder. Nach den in Kapitel 5.3 gefunden Ergebnissen sollte die durch die Abreinigung entstandene Reinigungsemulsion zur Koagulation gebracht und anschließend das Öl entfernt werden. Dabei sinkt die Tensidkonzentration in der Ölphase mit sinkender Temperatur. Direkt im Anschluss an die Aufbereitung der Reinigungs- bzw. Spülbäder muss die Möglichkeit bestehen, die Tensidkonzentration zu bestimmen, um eine entsprechende Zudosierung des Reinigers zu gewährleisten.

Die Untersuchungen zur Adsorption der Tenside an der Oberfläche haben gezeigt, dass die metallische Oberfläche sehr inhomogen ist, so dass es auf Grund dieser mikroskopischen Inhomogenität nicht möglich ist, gleichmäßige definierte Schichtdicken auf die Metalloberfläche aufzubringen. Es ist gezeigt worden, dass Temperatur und Ultraschall die Adsorption an der Metalloberfläche insgesamt verringern.

9 Zusammenfassung

Bei der industriellen Herstellung metallischer Bauteile ist die Qualität der von ölhaltigen Prozesshilfsmitteln gereinigten Oberflächen ausschlaggebend für die sich anschließenden Oberflächenveredelungsverfahren. Seit der Neufassung der 2. Bundes-Immissionschutzverordnung 1986 haben viele Unternehmen aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten von der bis zu diesem Zeitpunkt üblichen Reinigung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen auf eine wässrige Reinigung umgestellt. Dem wässrigen Reinigungsprozess liegt jedoch ein deutlich veränderter Chemismus zugrunde. Die ölhaltigen Verunreinigungen lösen sich nicht mehr im Reinigungsmedium, sondern werden durch die im Reiniger enthaltenen Tenside im wässrigen Medium solubilisiert und emulgiert.

Durch ihre Amphiphilie adsorbieren die Tenside an der Metalloberfläche. Die Tenside werden dann durch Entnehmen der Bauteile aus dem Reinigungsbad entfernt und stehen der Ölsolubilisierung bzw. –emulgierung nicht mehr zur Verfügung. Der Tensidgehalt eines Reinigungsbades verändert sich damit laufend durch Solubilisierung und Emulgierung des Öls durch die Tenside sowie durch deren Adsorption an der Metalloberfläche.

In dieser Arbeit ist ein industriell genutzter Reiniger untersucht worden. Es sind dabei ausschließlich solche Messmethoden angewendet worden, die sich auch für eine industrielle Fertigung eignen würden. Um den Tensidgehalt im Reinigungsbad unter verschiedenen Temperaturen und / oder dem Einfluss mechanischer Energie (Industriebedingungen: 70°C, Ultraschall) sowie in Abhängigkeit von der Ölkonzentration bestimmen zu können, musste eine auch industriell nutzbare Analysemethode gefunden werden, die es ermöglicht, die im Reiniger enthaltenen Tenside von den übrigen Reinigerinhaltsstoffen zu trennen. Die Tenside können somit direkt aus der Badprobe quantitativ bestimmt werden. Zusätzlich ist der Aufbau der Adsorptionsschichten an der Metalloberfläche unter den verschiedenen Badbedingungen untersucht worden. Auch hier sind die Analysemethoden so gewählt worden, dass sie den umwelt- und arbeitsschutzrechtlichen Bestimmungen einer industriellen Fertigung genügen und eine einfache und schnelle Durchführung gewährleisten.

9 Zusammenfassung

Um diese Problemstellung zu systematisieren, ist ein Modellsystem bestehend aus einem metallischen, industriell gefertigten Bauteil sowie einem industriell verwendeten Honöl, das fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe enthält, dem zu untersuchenden Reiniger und voll entsalztem Wasser erstellt und untersucht worden. Das Gesamtsystem VE-Wasser – Reiniger – Öl - Metall ist in zwei Teilsysteme aufgeteilt worden. Für die Untersuchung des Tensidverhaltens bei der Solubilisierung und Emulgierung des Öls ist das Teilsystem Wasser – Reiniger – Öl untersucht worden, für das Tensidadsorptionsverhalten auf der Metalloberfläche das Teilsystem Wasser – Reiniger – Metalloberfläche.

Das Tensidgemisch des untersuchten Reinigers bildet zwei kritische Micellbildungskonzentrationen aus. Dies weist auf die Ausbildung einer zweiten Micellaggregation hin, die in der Lage ist, wesentlich mehr Öl aufzunehmen als die zuerst ausgebildete Kugelmicelle. Auch der Reiniger selbst bildet zwei kritischen Micellbildungskonzentration aus, wobei sich die zweite kritische Micellbildungskonzentration erst in einem Konzentrationsbereich ausbildet, der bereits im vom Hersteller empfohlenen Anwendungsbereich liegt.

Mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) in Kombination mit einem Verdampfungs - Lichtstreuendetektor ist ein Analyseverfahren gefunden worden, das ohne weitere Probenvorbereitung eine quantitative Analyse der in einem Reiniger enthaltenen nichtionischen Tenside ermöglicht.

Durch die qualitative Analyse mittels HPLC und weitere qualitative gaschromatografische Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die im Reiniger enthaltenen Tenside durch eine hohe Polydispersität ihrer Kohlenwasserstoffketten charakterisiert sind, so dass eine quantitative Einzelbestimmung der Tenside in diesem Fall nicht möglich war, die Gesamttensidkonzentration aber sehr gut bestimmt werden konnte.

Durch die Mischung von Wasser, Reiniger und Öl entstehen verschiedene Phasen, die sich durch Temperatur und / oder unterschiedliche Formen des mechanischen Energieeintrages verändern. Grundsätzlich bildet sich eine W/Ö - Emulsion aus, die sehr stabil ist. In das System zugeführte hohe mechanische Energie führt zur Ausbildung einer weniger stabilen Ö/W - Emulsion, die bereits nach einiger Zeit bei Raumtemperatur bricht. Wird dem System keine hohe mechanische Energie zugeführt, so bildet sich statt der Ö/W - Emulsion eine klare, wässrige, isotrope Phase unterhalb der W/Ö

9 Zusammenfassung

- Emulsion aus. Untersucht man nun die Phase unterhalb der W/Ö - Emulsion, so ist der Tensidverlust in dieser Phase sowohl von der Reiniger- und Ölkonzentration als auch von den Badbedingungen abhängig. Bei niedrigen Reinigerkonzentrationen reichert sich hinzugefügtes Tensid immer, auch bei konstanter Ölkonzentration, in der ölhaltigen W/Ö-Emulsion an, bis diese mit Tensid gesättigt ist. Diese Sättigungskonzentration ist abhängig von den Badbedingungen. Sie steigt mit zunehmender Temperaturerhöhung an und kann durch Ultraschall weiter erhöht werden, wobei der Ultraschalleinfluss den Temperatureinfluss überwiegt. Für das untersuchte System wird dabei bei Ultraschalleinfluss diese Sättigungskonzentration erst bei so hohen Reinigerkonzentrationen erreicht, die überhalb der heute industriell gebräuchlichen Reinigerkonzentrationen liegt. Das bedeutet für die Praxis, dass die zugeführte Menge Reiniger in die ölhaltige Phase übergeht und mit dieser entsorgt wird. Der zugeführte Reiniger steht nicht der wässrigen Phase, welche die Schmutzablösung auf der Metalloberfläche übernimmt, zur Verfügung. Die niedrigste Sättigungskonzentration wird bei niedrigen Temperaturen, ohne zusätzlichen Einfluss von mechanischer Energie erreicht. Das würde dem Idealzustand eines Reinigungsbades vor der Aufbereitung entsprechen, um den Tensidverlust durch die Aufbereitung so gering wie möglich zu halten.

Bei Untersuchungen an der Metalloberfläche zeigte sich, dass der Aufbau der Adsorptionsschichten sehr unregelmäßig ist. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass Metalloberflächen generell an Luft Oxidschichten ausbilden, zum anderen auf die Oberflächenrauigkeit der industriell hergestellten Metalloberflächen. Eine direkte Messung der Metalloberfläche ist damit mit einfachen, schnell durchführbaren Messmethoden nicht möglich.

Indirekte Messungen durch HPLC, quantitative IR-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie zeigen allerdings, dass der Aufbau der Adsorptionsschichten stark von der Temperatur und dem oft in der Industrie eingesetzten Ultraschall beeinflusst wird. Ultraschall verhindert durch Kavitation den Aufbau dickerer Adsorptionsschichten an der Metalloberfläche. Auch bei höheren Temperaturen sind die Adsorptionsschichten dünner. Die Fluoreszenzspektroskopie stellt dabei eine Messmethode dar, bei der ohne größere Vorbereitung nur durch Zugabe eines Tracers in das Reinigungsbad und

9 Zusammenfassung

unter Berücksichtigung der arbeits- und umweltschutzrechtlichen Maßnahmen, die Menge adsorbierter Substanzen auf der Metalloberfläche bestimmt werden kann. Betrachtet man im Anschluss an die Teiluntersuchungen das Gesamtsystem, so zeigt sich auch dort, dass eine ausreichende Abreinigung des Öls nur bei höheren Temperaturen, Ultraschalleinwirkung und höheren Reinigerkonzentrationen gewährleistet ist.

Die dargestellten Arbeiten und Ergebnisse zeigen wichtige Ansatzpunkte zur Etablierung einer schnellen und zuverlässigen Qualitätskontrolle im industriellen Reinigungsprozess. Aus heutiger Sicht ist die HPLC in Verbindung mit einem Verdampfungs - Lichtstreuendetektor bei der Badanalytik ein geeignetes Instrument der Prozesskontrolle. Bei der Bestimmung der "Reinheit" der Metalloberfläche kann die Fluoreszenzspektroskopie eine schnelle und kostengünstige Methode herangezogen werden. Hierfür sind jedoch noch weitere grundlegende Arbeiten notwendig, damit weiter reichende Korrelationen zwischen Tracersubstanzen und den adsorbierten Stoffen auf der Metalloberfläche erstellt werden können. Insbesondere die Wechselwirkung der verschiedenen technologisch relevanten metallischen Werkstoffe mit dem gesamten Spektrum der organischen Prozessadditive bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Zukünftig könnte die quantitative NIR - Spektroskopie (= Near - Infra - Red - Spektroskopie) ein interessantes Instrumentarium im Hinblick auf eine schnelle und komplexe Systeme erfassende Prozesskontrolle darstellen. Bei ersten Screening Versuchen im Rahmen dieser Arbeit konnte die grundsätzliche Verwendbarkeit dieser Methode gezeigt werden. Für umfangreiche und zuverlässige Aussagen, wie sie im industriellen Prozess unabdingbar sind, müssen jedoch noch grundlegende Datensätze erarbeitet werden.

10 Anhang

Gradientenprogramm 1 (HPLC)

min	H ₂ O	Acetonitril	Fluss
0,001	100	0	1ml/min
20	0	100	1ml/min

Tabelle 15: Gradientenprogramm 1

Gradientenprogramm 2 (HPLC)

min	H ₂ O [%]	Acetonitril [%]	Fluss
0,001	20	80	1ml/min
10	30	70	1ml/min
25	30	70	1ml/min
30	100	0	1ml/min

Tabelle 16: Gradientenprogramm 2

11 Literatur

- [1] B. Haase, J. Luhede, O. Irretier, K. Bauckhage, *HTM*, **1995**, 50(2), 69-77.
- [2] B. Haase, M. Stiles, T. Haasner, A. Walter, *Surf. Eng.* **1999**, 15, 242-248.
- [3] Richtlinien des DGO - Arbeitskreis Reinigen *Galvanotechnik*, **1990**, 81(10), Sonderdruck.
- [4] J. Mertens, *Plat. Surf. Finish.*, **1998**, 85, 40.
- [5] G. Douglas, J. Gingerich, I. Soper, M. Potvin, S. Bjarnason, *Environ. Mol. Mutagen.*, **1999**, 34, 190-194.
- [6] F.S. Rowland, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1908 - 1921.
- [7] H. Wiczorek, *JOT*, **1995**, 8, 32 – 37.
- [8] E. Schönfelder, Universität Bayreuth, persönliche Mitteilung.
- [9] H.-J. Mögel, G. Brezesinski, Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Akademischer Verlag, **1993**, 202 ff.
- [10] H. Rothbächer, A. Korn, G. Mayer, *Tenside Surf. Det.* **1993**, 30(3), 169.
- [11] Römpp, Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 6, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**.
- [12] Kosswig, Stache, Die Tenside, Hanser-Verlag, **1993**, S.50.
- [13] Vorlesung Kolloidchemie, Prof. Dr. G. Platz, Universität Bayreuth, WS 91/92.
- [14] T. Tamura, T. Iihara, S. Nishida, S. Ohta, *J. Surfactants Deterg.*, **1999**, 2, 207-211.
- [15] Kosswig, Stache, Die Tenside, Hanser-Verlag, **1993**, S.293.
- [16] N. E. Prieto, W. Lillenthal, P. L. Tortorici, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 73(1), 9-13.
- [17] H. L. Benson, R. Cox, J. E. Zweig, *Soaps Cosmetics Chem. Spec.* **1985**, 35.
- [18] K. Shinoda, S. Friberg, *Emulsion and Solubilisation*, John Wiley and Sons, New York, **1986**.
- [19] C. A. Miller, K. H. Raney, *Colloids Surfaces*, **1993**, 74, 196.
- [20] G. Burger, *HTM*, **1992**, 47, 2.
- [21] M. Mietton Peuchot, O. Ranisio, C. Peuchot, *Filtr. Sep.*, **1997**, 34, 883-886.
- [22] B. Palla, D. Shah, *Langmuir*, **2000**, 16, 6641-6647.
- [23] Kosswig, Stache, Die Tenside, Hanser-Verlag, 1993, S.112.
- [24] B. Bürglen, E. Poppitz, E.-G. Jäger, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1995**, 2, 202-205.
- [25] G. Hausenbiegl, Robert Bosch GmbH, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [26] C. Rossmann, *Jahrb. Oberfl.* **1972**, 28, 51 - 63.
- [27] Dr. Brunn, SurTec GmbH, Trebur, persönliche Mitteilung.

- [28] Hans-Dieter Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH- Verlag, **1994**, S.199 ff.
- [29] Kresse et.al, Säuberung technischer Oberflächen, Expert Verlag, S.5f.
- [30] Milan J. Schwuger, Lehrbuch der Grenzflächenchemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1996**, S.274.
- [31] A. Cassano, R. Molinari, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1998**, 82, 130-135.
- [32] Th. Förster, W. von Rybinski, J. M. Schwuger, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **1988**, 92, 1079-1083.
- [33] M. J. Schwuger, *Zbl.Bakt.Hyg.1.Abt. Org.*, **1979**, B128, 55-72.
- [34] W. G. Dorner, *Technische Rundschau*, **1987**, 46 , 50-52.
- [35] C. Rossmann, *Jahrbuch Oberfl.* **1972**, 28, 51-63.
- [36] A. Leisewitz, W. Schwarz, *Metalloberfläche*, **1995**, 49(1), 12.
- [37] A. Leisewitz, W. Schwarz, *Metalloberfläche*, **1995**, 49(2), 90.
- [38] A. Eberle, H. Kohler, *Metalloberfläche*, **1990**, 44(10), 481.
- [39] G. M. Long, *Allem. Eng. Prog.* **1993**, 5, 58-67.
- [40] H. G. Germscheid, *Metalloberfläche*, **1979**, 33(6), 229-232.
- [41] R. Hellstern, *Metalloberfläche*, **1992**, 46(3), 143-147.
- [42] D. Doulia, G. Tragardh, V. Gekas, *J. Membr. Sci.*, **1997**, 123, 133-142.
- [43] W. Hater, *Metalloberfläche*, **1994**, 48(10),712-716.
- [44] O. Irretier, K. Bauckhage, B. Haase, *Metalloberfläche*, **1995**, 49(9), 662-666.
- [45] H. D. Koblenzer, *Metalloberfläche*, **1988**, 42(4), 184-189.
- [46] J. Lendolph, H. J. Schumer, *JOT*, **1998**, 4, 80–84.
- [47] G. Jansen, *Metalloberfläche*, **1988**, 42(1), 9-13
- [48] Reid et al, *Tenside*, **1967**, 4, 292.
- [49] Seminar Tensidtitration, **1995**, Fa. Orion.
- [50] D. Thomas, J. L. Rocca, *Analysis*, **1979**, 7-8, 386-394.
- [51] M. Balcan, D. Anghel, A. Voicu, N. Cornilescu, *Rev. Roum. Chim.*, **1999**, 44, 369-375
- [52] M. Balcan, D. Anghel, C. Bobica, *Rev. Roum. Chim*, **1998**, 43, 1105-1112
- [53] M. Balcan, T. Cserhati, E. Forgacs, D. Anghel, *Biomed. Chromatogr.*, **1999**, 13, 225-228
- [54] L. Nitschke, L. Huber, *Fresenius J.Anal.Chem.* **1993**, 345, 585 - 588.
- [55] W. Holweger, U. Jauch, *Tribologie + Schmierungstechnik*, **1987**, 34(6), 353-355.
- [56] H. König, R. Ryschka, W. Strobel, *Fresenius Z.Anal. Chem.*, **1985**, 321, 263-267.
- [57] G.J. Eppert, Flüssigchromatographie, Vieweg - Verlag Analytische Chemie, **1997**, S.156.
- [58] F. Guerrero, J.L. Rocca, *Chim.Oggi*, **1995**, 13(4-5), 11-15.

- [59] K. Nakamura, Y. Morikawa, I. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1981**, 58(1), 72-76.
- [60] K. Nakamura, Y. Morikawa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1982**, 59(1), 64-68.
- [61] I. Zeman, J. Silha, M. Bares, *Tenside Surf. Detergents*, **1986**, 23(4), 181-184.
- [62] Liquid Chromatography Technical Report, HPLC Analysis of Surfactants, du Pont de Nemours & Corp.
- [63] I. Zeman, *Journal of Chromatography*, **1986**, 363, 3, 223-230.
- [64] P. L. Desbene, B. Demaizieres, J.J. Bschier, L. Minissieux, *Chromatographia*, **1987**, 24, 588-592.
- [65] R. Sans, M. D. Puig, J. Simon, *Revista de Quimica Textil*, **1991**, 103(7), 60-72.
- [66] N. Marquez, R. E. Anton, A. Usabillaga, J. L. Salager, *Separation science and technology*, **1993**, 28(15 - 16), 2387-2400.
- [67] M. Ahol, W. Giger, *Anal Chem.*, **1985**, 57, 2584-2690.
- [68] A. Aserin, M. Frenkel, N. Garti, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61(4), 805-809.
- [69] M. Ahel, W. Giger, E. Molonar, S. Ibric, *Croat. Chem. Acta*, **2000**, 73, 209-227
- [70] N. Marquez, B. Bravo, G. Chavez, F. Ysambert, J. Salager, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 405, 267-275
- [71] P. Jandera, M. Holcapek, G. Theodoridis, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 813, 299-311
- [72] B. Turner, P. Weinreich, *GIT Fachz. Lab.* **1988**, 3, 252.
- [73] H. Gerhardt, *LaborPraxis*, **1989**, 9, 742.
- [74] K. Rissler, *J. Chromatogr. A*, **1996**, 742, 1-54.
- [75] K. Rissler, *Chromatographia*, **1999**, 49, 615-620
- [76] T.C.G. Kibbey, T.P. Yavaraski, K. F. Hayes, *J. Chromatogr. A*, **1996**, 752, 155-165.
- [77] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley Verlag New York, **1989**.
- [78] Drew Myers, *Surfactant Science and Technology*, **1997**, VCH - Verlag, S.279.
- [79] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhaw, D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3973 - 3993.
- [80] M. Romero-Cano, A. Martin-Rodriguez, F. de las Nieves, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 227, 322-328
- [81] G. A. Somorjai, E. Bent, *Prog. Colloid & Polymer Sci.*, **1985**, 70, 38 - 56.
- [82] R. Abe, H. Kuno, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1962**, 181, 70.
- [83] J. M. Corkill, J. F. Goodman, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 81, 979.
- [84] G. H. Findenegg, B. Pasucha, H. Strunk, *Colloids Surf.*, **1989**, 37, 223.
- [85] H. N. Dunning, *Chem. Eng. Data*, **1957**, 2, 88.
- [86] H. P. Seng, P. J. Seil, *Tenside Surfact. Deterg.*, **1977**, 14, 4.

- [87] D. N. Furlong, J. R. Aston, *Colloid Surf.*, **1982**, 4, 121.
- [88] H. Rupprecht, *Prog. Colloid Polym. Sci* **1978**, 65, 29.
- [89] H. Rupprecht, H. Liebi, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **1970**, 239, 685.
- [90] H. Rupprecht, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **1972**, 250, 719.
- [91] H. Schott, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1968**, 45, 414.
- [92] H. Schott, *J. Colloid Interface Sci*, **1968**, 26, 133.
- [93] H. Haidara, K. K. Chandhury, M. J. Owen, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 8681-3.
- [94] H. Haidara, L. Vonna, J. Schultz, *Langmuir*, **1996**, 12, 3351-3355.
- [95] F. Tiberg, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92 (4), 531 - 538.
- [96] J. Brinck, B. Jonsson, F. Tiberg, *Langmuir*, **1998**, 14, 1058-1071
- [97] F. Tiberg, T. Ederth, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9689 - 9695
- [98] G. M. Lachan, F. Tiberg, W.A. Ducker, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4288 - 4294.
- [99] S. Giasson, T.L. Kuhl, J.N. Israelachvili, *Langmuir*, **1998**, 14, 891-898.
- [100] M. J. Schwuger, H. G. Smolka, *Colloid Polym. Sci.* **1977**, 255, 589.
- [101] J.F. Scarnehorn, R. S. Schechter, W. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci*, **1982**, 85, 494.
- [102] P.C. Hiernez, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1977**.
- [103] J.W. Gibbs, *Trans. Connect. Acad.*, **1976**, 3, 375
- [104] F. Harkins, O. Jordan, *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 825.
- [105] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of capillarity*, Clarendon Press, Oxford, **1982**.
- [106] R. Aveyard, D.A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge Univ. Press, **1973**.
- [107] E. Leibnitz, H.G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig, **1984**.
- [108] G.J. Eppert, *Flüssigchromatographie*, Vieweg-Verlag, **1997**, S. 1 34ff.
- [109] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. überarbeitete Auflage, **1987**, S.27ff.
- [110] H. Günzler, H.M. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3. neubearbeitete Auflage, **1996**, S. 74.
- [111] H. Günzler, H.M. Heise, *IR-Spektroskopie*, 3. neubearbeitete Auflage, **1996**, S.316.
- [112] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH-Verlag, **1987**, S.563ff.
- [113] Technische Bedienungsanleitung des Lumineszenzspektrometers LS 50B, Fa. Perkin Elmer.

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich erkläre, nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionsverfahren beantragt zu haben.

Ich erkläre, die obigen Angaben wahrheitsgemäß gemacht zu haben und erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz vom 23. Februar 1995 an.

Chemnitz, den 11.01.2001

Andrea Steiner-Ander

Thesen

1. Der Tensidgehalt wässriger industriell genutzter Reinigungsbäder kann direkt, ohne Probenaufbereitung, mit HPLC in Kombination mit einem Verdampfungslichtstreuendetektor bestimmt werden.
2. Die Verteilung der Tenside zwischen der überwiegend Wasser enthaltenden und der überwiegend Öl enthaltenden Phase des Reinigungsbades ist sowohl von den Badbedingungen und der Ölkonzentration, als auch von der Reinigerkonzentration abhängig.
3. Bis zu einer bestimmten Reinigerkonzentration werden Tenside stets in der ölhaltigen Phase, welche nach der industriellen Aufbereitung des Reinigungsbades entsorgt wird, angereichert bis diese Phase gesättigt ist. Diese Sättigungskonzentration ist abhängig von der Temperatur und der Ultraschallbelastung des Reinigungsbades. Dabei überwiegt der Ultraschalleinfluss stets den Temperatureinfluss.
4. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System wird diese Sättigungskonzentration der ölhaltigen Phase erst bei Reinigerkonzentrationen erreicht, die weit überhalb der in der Industrie üblichen Reinigerkonzentrationen liegt.
5. Adsorbierte Tensidschichten auf industriell hergestellten Metalloberflächen können trotz ihrer unregelmäßigen Schichtdicken, die makroskopisch durch die Oberflächenrauigkeit und mikroskopisch durch die Ausbildung von Metalloxid und -hydroxidschichten entstehen, durch Fluoreszenz- bzw. IR - Spektroskopie bestimmt werden.
6. Die Fluoreszenzspektroskopie ist dabei ein für eine industrielle Fertigung geeignetes Instrumentarium, die "Sauberkeit" einer Oberfläche zu bestimmen.
7. Auch die Dicke der Adsorptionsschichten auf der Metalloberfläche ist abhängig von der Temperatur und Ultraschallbelastung des Reinigungsbades. Dabei hat auch hier der Ultraschall einen größeren Einfluss als die Temperatur.

Lebenslauf

	Persönliche Daten Andrea S. Steiner-Ander, geb. Steiner *21. September 1966 in Leonberg verheiratet seit November 1998 mit Hansjörg Ander
1973 - 1977 1977 - 1986 Jun. 1986	Schulbildung Grundschule am Berg, Schwieberdingen Hans – Grüninger – Gymnasium, Markgröningen Allgemeine Hochschulreife
Okt. 1986 - Apr.1990	Hochschulstudium Grundstudium der Chemie an der Technischen Universität Stuttgart
Apr. 1990	abgeschlossene Diplomvorprüfung
Apr. 1990 - Dez.1993	Studium der Chemie an der Universität Bayreuth
Dez. 1993	Abschluss des mündl. Teiles der Diplomhauptprüfung
Jan. 1994 - Okt. 1994	Diplomarbeit am Lehrstuhl Physikalische Chemie I unter Anleitung von Prof. Dr. G. Platz, Universität Bayreuth
Apr. 1995	Beginn der Dissertation bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Abt. FV/PLO1 unter Anleitung von Prof.Dr. G. Marx, Technische Universität Chemnitz
	Berufliche Laufbahn
Aug. 1991	Robert Bosch GmbH, Stuttgart Werkstudentin der Abteilung FV/PLO1
Okt. 1991 - Mrz. 1992	Universität Bayreuth ungeprüfte wissenschaftliche Hilfskraft der Frauenbeauftragten der Universität Bayreuth
Jan.1994 - Okt. 1994	ungeprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl Physikalische Chemie I
Okt. 1994 - Apr. 1995	arbeitssuchend
Apr. 1995 - Mrz.1998 Aug. 1998 - Okt. 1998	Robert Bosch GmbH, Stuttgart Freie Mitarbeiterin der Abteilung FV/PLO1 im Rahmen der Industriedissertation
Apr. 1998 bis Sep. 1999 Seit Okt. 1999	Prof. Homburg & Partner GmbH, Mannheim Projektassistentin Projektkoordinatorin und Call - Center - Managerin

Danksagung

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von April 1995 bis März 1999 bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Abteilung FV/PLO1 unter Leitung von Herrn Dr. G. Schroll sowie am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität Chemnitz unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Marx danke ich für die interessante Themenstellung, seine Hilfsbereitschaft, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie seinen wertvollen Rat-schlägen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben danken möchte.

Der Robert Bosch GmbH, Abteilung FV/PLO1 danke ich für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. G. Schroll (Abteilungsleiter) und Herrn Dr. H. Lander (Gruppenleiter) danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und von Abteilungsmitteln.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Helmut Schmidt (FV/PLO2, Fachgebietsreferent) für seine gute Betreuung und seine ständige Diskussionsbereitschaft zu diesem inter-essanten Thema.

Ebenso bin ich Herrn Dr. G. Treffer (Lehrstuhl Physikalische Chemie) für seine vielen sehr guten Anregungen zu diesem Thema, seiner Unterstützung bei oberflächenanaly-tischen Problemen, besonders bei der Durchführung der fluoreszenzspektroskopischen Messungen sowie seiner zahlreichen Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen die-ser Arbeit beigetragen haben, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. B. Blaich und Frau Dipl.-Ing.(FH) L. Häbe-Rapf (Robert Bosch GmbH, Abt. FV/FLA) danke ich für ihre Unterstützung bei HPLC-Problemen und der Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen.

Ferner möchte ich meinen Dank allen Mitarbeitern und der Abteilung FV/PLO1 und der benachbarten Abteilungen der Robert Bosch GmbH und den Angestellten des

Lehrstuhls Physikalische Chemie für ihre kollegiale Hilfe und das angenehme Arbeitsklima aussprechen.

Bei Herrn Dr. Brunner (Fa. Surtec) bedanke ich mich für die Überlassung der Tenside und Reiniger.

Meinen ehemaligen Studienkollegen aus Bayreuth Herrn Dr. Stephan Haas und Herrn Dr. Oswald Prucker danke ich für die Durchführung der Oberflächenspannungsmessungen beziehungsweise für die Möglichkeit der Durchführung der letzten Literaturrecherche.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders herzlich bei meinem Mann, Herrn Dipl.-Chem Hansjörg Ander und bei meinen Eltern bedanken, ohne deren große Hilfe und moralische Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.